

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-265598

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.CI. C08G 73/00  
H01G 9/00  
H01G 9/22

(21)Application number : 2001-065485

(71)Applicant : NAOI KATSUHIKO  
NAOI KENZO

(22)Date of filing : 08.03.2001

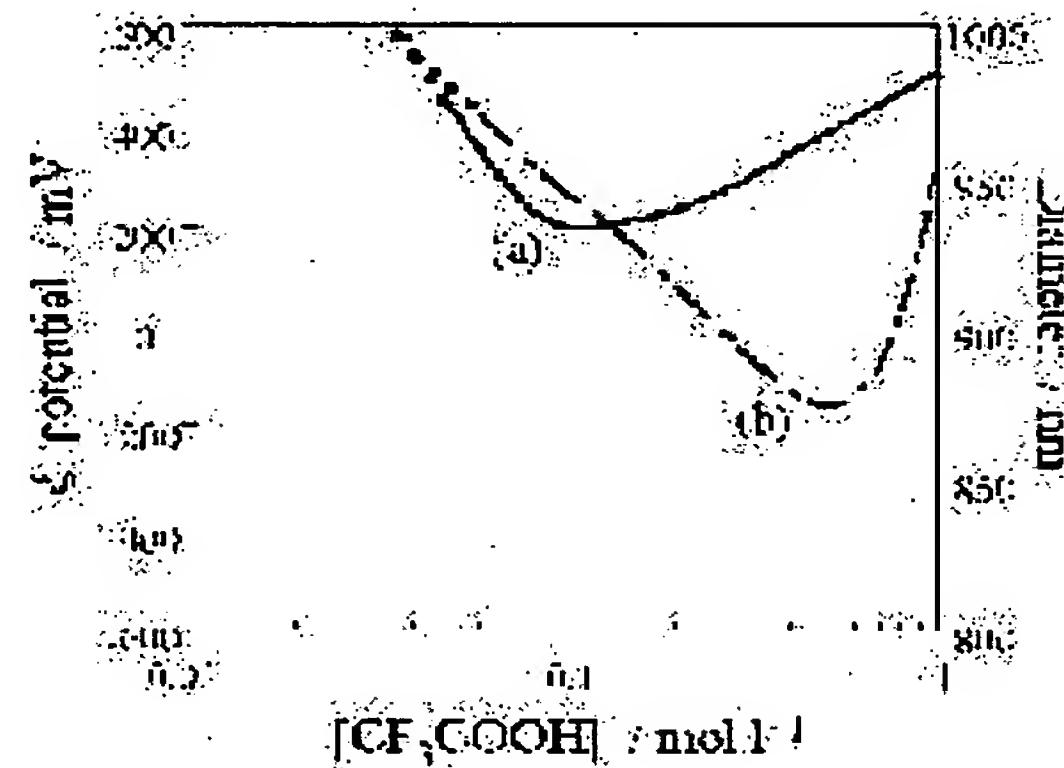
(72)Inventor : NAOI KATSUHIKO  
SUEMATSU SHUNZO

## (54) INORGANIC/ORGANIC COMPOUNDED NANOBeadS AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inorganic/organic compounded material which is advantageous in physical properties (mechanical strength), chemical properties (thermal stability) and electrical properties (electrical conductance) when compared to a single system, by compounding in nanoorder, an improvement of an energy storage device using an inorganic/organic compounded nanobead, particularly an improvement of an electrochemical capacitor which covers the region of power-energy density which conventional devices cannot achieve, and a method of manufacturing an inorganic/organic compounded nanobead.

**SOLUTION:** The inorganic/organic compounded nanobead has a three- dimensional structure in which an inorganic material, which has a particle size of nanoorder and a high electronic conductivity, is used as a nucleus, and the nucleus is covered with a thin film of an organic electrically-conductive material.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-265598

(P2002-265598A)

(43)公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 08 G 73/00  
H 01 G 9/00  
9/22

識別記号

F I

C 08 G 73/00  
H 01 G 9/00  
9/22

テーマコード(参考)

4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 26 頁)

(21)出願番号

特願2001-65485(P2001-65485)

(22)出願日

平成13年3月8日 (2001.3.8)

(71)出願人 501094085

直井 勝彦  
東京都小金井市中町2-24-16 東京農工  
大学内

(71)出願人 500048731

直井 健三  
香川県高松市木太町3072

(72)発明者 直井 勝彦

東京都小金井市中町2-24-16 東京農工  
大学内

(74)代理人 100102314

弁理士 須藤 阿佐子

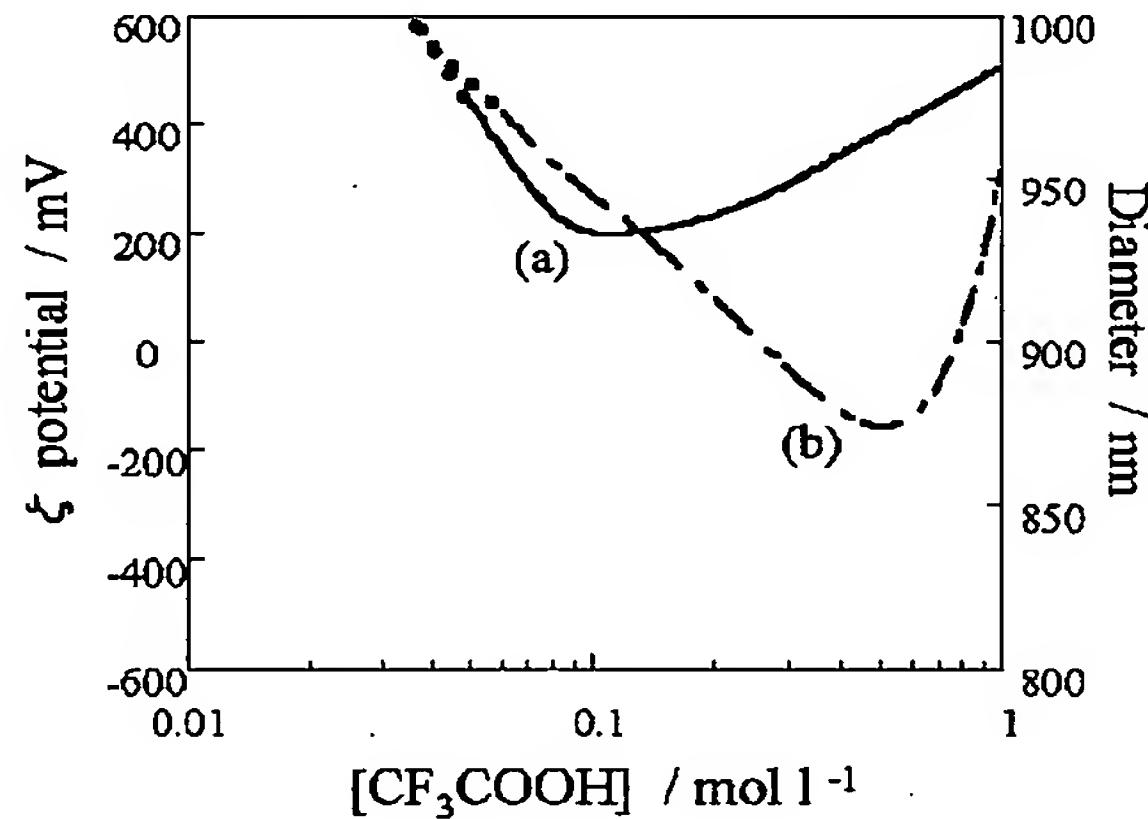
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機／有機複合化系ナノビーズおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ナノオーダーで複合化することにより、単独系と比較して物理的特性(機械的強度)、化学的特性(熱的安定性)、電気的特性(電気伝導度)において有利な無機／有機複合化系材料の提供。無機／有機複合化系ナノビーズを用いたエネルギー貯蔵デバイスの改良、特に従来のデバイスが達成できないパワー・エネルギー密度の領域をカバーする電気化学キャパシタの改良。無機／有機複合化系ナノビーズの製造方法の提供。

【解決手段】 粒径がナノオーダーの電子伝導性の高い無機材料を核とし、それを有機導電性材料の薄膜で被覆した三次元構造を持った無機／有機複合化系ナノビーズ



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径がナノオーダーの電子伝導性の高い無機材料を核とし、それを有機導電性材料の薄膜で被覆した三次元構造を持った無機／有機複合化系ナノビーズ。

【請求項2】 核の材料が価数が連続的に変化し広い電位範囲でレドックス活性なものである請求項2の無機／有機複合化系ナノビーズ。

【請求項3】 核の材料が粒子間のバスが自発的に構築される構造のものである請求項4の無機／有機複合化系ナノビーズ。

【請求項4】 一次粒子が数珠状に連なった、鎖状ストラクチャーが高度に発達した構造である請求項5の無機／有機複合化系ナノビーズ。

【請求項5】 導電性材料が広い電位範囲で電気活性なものである請求項1ないし4のいずれかの無機／有機複合化系ナノビーズ。

【請求項6】 導電性材料が導電性オリゴマーである請求項1ないし5のいずれかの無機／有機複合化系ナノビーズ。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかの無機／有機複合化系ナノビーズからなるエネルギー貯蔵デバイス。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれかの無機／有機複合化系ナノビーズを製造する方法であって、核材料のコロイド粒子を化学的に安定に分散し、そのストラクチャーサイズの平均径が最小値となる分散系を形成し、その系において、有機モノマーをオリゴマー化して有機導電性材料を形成し、ストラクチャーをその薄膜で被覆することを特徴とする方法。

【請求項9】 核材料の表面に酸化剤が静電的な力により吸着することによって、選択的な反応場の構築する請求項8の無機／有機複合化系ナノビーズを製造する方法。

【請求項10】 モノマー濃度を調整し、かつ系の温度を低温にすることで、反応速度をコントロールしてオリゴマー化する請求項9の無機／有機複合化系ナノビーズを製造する方法。

【請求項11】 超音波を照射して物理的にも分散状態を維持しつづけて行う請求項8、9または10の無機／有機複合化系ナノビーズを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業の属する技術分野】 本発明は無機／有機複合化系ナノビーズ、それからなるエネルギー貯蔵デバイスおよびナノビーズの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、情報化社会の発展とともに携帯電話やノート型パソコンなどの小形携帯電子機器、また将来の交通手段の一端を担うであろう電気自動車の電源に

は、高エネルギー密度化かつ高出力密度化が望まれる。エネルギー貯蔵デバイスの需要は将来的に伸びていくが、同時にエネルギー貯蔵デバイスに求められる特性は既存のものをはるかに越えるものとなっていく。現在のエネルギー貯蔵デバイスの主なものとしては電解キャバシタ、電気二重層キャバシタ、バッテリーがあげられる。しかし、これらのデバイスが達成できないパワー・エネルギー密度の領域をカバーする新規のデバイスとして導電性高分子や金属酸化物を電極材料として用いた電気化学キャバシタと呼ばれる新しいタイプのエネルギーデバイスが注目されている。

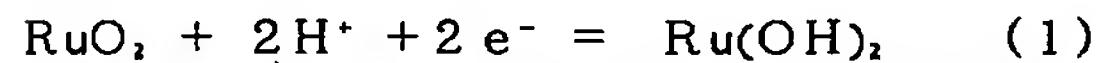
【0003】 電気化学キャバシタは従来のコンデンサでもなく、電池でもない特異なメカニズムでエネルギーの貯蔵・放出を行う。このため、主な特性として、高いパワー密度が得られる可能性をもっていることと電解コンデンサなどと比較して大きなエネルギー密度を持ちながらかつサイクル特性が良いことなどが挙げられる。電気化学キャバシタ材料としては3種類ある。カーボン系・導電性高分子系・金属酸化物系である。カーボン系材料の中でも活性炭は、電気二重層キャバシタの電極材料として用いられている。それは、活性炭が高比表面積を有しているために活性炭表面と電解液との間のヘテロ界面に発現する電気二重層容量が非常に大きいからである。そのほかにカーボン材料としてカーボンブラック系・グラファイト系・カーボンナノチューブ系・カーボンコイル系などがある。これらの中でもカーボンブラック系はその高い電子伝導性を生かし、様々な導電材料の導電補助剤として用いられている。金属酸化物系材料には一連の貴金属・弁金属・遷移金属・リチウム遷移金属の酸化物がエネルギー貯蔵材料として用いられている。これらのうちで弁金属は電解キャバシタ材料として使用され、その他の金属は電気化学キャバシタや種々の電池の電極材料として使用されている。

【0004】 電気二重層キャバシタは、1970年代後半から電子機器の小型化とマイクロコンピューター、半導体メモリーの導入により、小型かつ信頼性の高いメモリーバックアップ用電源として用いられてきた。現在では、二次電池の補助用あるいは電池代替可能な新しいエネルギー供給源として、エネルギー・バックアップ分野で広く用いられている。電気二重層とは電極と電解液の界面に自然に生じる厚さ数十Å程度の薄膜である。電解液に電極を浸して電圧を印加していくと、電気分解がはじまる手前の範囲では電極と電解液界面に発生した電気二重層により絶縁されているため電流は流れない。このとき電気二重層を挟んで導体側にある電荷あるいはホールと反対の極性のイオンが吸脱着（電極-イオン間の電子授受を伴わない非ファラデー反応）することで電荷の貯蔵・放出がおこなわれ、これを利用したのが電気二重層キャバシタである。その特長としては、i) 充放電時の化学反応を伴わないと急速大電流の充放電が可能である、i)

i) 広い温度範囲において安定した充放電挙動を示す、ii) 短絡により故障せず、充放電時の制約がない、iv) 半永久的に充放電が可能で交換をほぼ必要としない、v) 鉛・カドミウムなどの重金属を使用しないため環境に優しい、といったことが挙げられる。しかし、硫酸などの水系の電解液を用いた場合の耐電圧は1Vと低く、これは有機系の電解液を用いることにより3Vへと向上させることが可能であるが電気伝導度の低下などの問題点があり、エネルギー密度的に有利とはいえない。また、電気二重層容量は水銀電極で約20~40μF cm<sup>-2</sup>と非常に小さいため、比表面積は大きいが、細孔径が小さくなりすぎない程度(1,500~3,000m<sup>2</sup>/g)の高導電性で電気化学的に安定なフェノール系活性炭繊維やピッチ系活性炭粉末を電極として用いることでファラットオーダーの大きな容量を得ることができる。

【0005】金属酸化物を用いた電気化学キャパシタは、炭素系の材料を用いた場合より、コンパクトで、内部抵抗が低く、発火の危険性が少ないという点で魅力的であるといえる。さらに、RuO<sub>2</sub>を用いた電気化学キャパシタは、硫酸水溶液中で作動電圧1.4V、エネルギー密度約10<sup>1</sup>~10<sup>2</sup>Wh/kg、パワー密度約500W/kgと高い値を示しており、炭素材料を用いた場合より高いエネルギー密度が得られる。しかし、RuやIrは産出量が少なく非常に高価な材料であるため、これらに変わりCo、Niなどの遷移金属や、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>などの弁金属酸化物、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などとRuO<sub>2</sub>の混合系の検討がおこなわれている。その電荷貯蔵機構は、電気二重層と電極表面における水素イオンの吸脱着およびそれに伴う金属種の酸化還元によるものであり、電荷の蓄積は後者の電極界面で電子が移動するファラデー反応が支配的であるといえる。酸化物内の金属は酸化還元により価数の変化がおこる。たとえばRuO<sub>2</sub>では中心金属であるRuの価数が2価から4価まで連続的に変化し、それによる電荷を補償するためのプロトン移動により、式(1)のような反応がおこる。

## 【化1】



この機構はPt金属上へのHの吸着過程とは異なり、Ru自身の酸化還元反応を伴いHが結合・脱離し、それによる中心金属の連続的な価数変化と、電位に対する微分容量値がほぼ一定であることからキャパシタ的な充放電挙動が期待できる。また、相変化を伴う酸化還元反応ではあるが電気化学的な可逆性が高いため約数万回の非常に高いサイクル特性を示す。

【0006】導電性高分子を用いた電気化学キャパシタも電気二重層容量と活性サイトの酸化還元により電極界面での電子移動過程を伴う擬似容量が並行して発現する。その電極材料としては、現在までのところポリアニリン、ポリビロール、ポリアセン、ポリチオフェン誘導体が提案されており、電極材料の組み合わせにより、得

られるエネルギー密度、パワー密度が異なる。その電荷貯蔵機構としては、π共役系導電性高分子のπ電子の授受による酸化還元反応によるものである。つまり、酸化時には最高占有準位(HOMO)に存在するπ電子が引き抜かれ正に帯電するため、これを補償するために電解液中のアニオンが膜内に取り込まれるp-ドーピングがおこり、一方、還元時には最低空準位(LUMO)への電子の注入により負に帯電するため、膜内にカチオンが取り込まれるn-ドーピングが起こるのである。LUMOとHOMOのバンドギャップはサイクリックボルタもグラムにおけるn-, p-ドーピングの開始電位の差に相当する。放電時の電圧がこの電位差に達すると急激な電圧降下といった電池的挙動を示してしまう。Gottesfeld, Ferrarisらは電極材料の組み合わせにより、両極に同じ酸化還元電位を持つ2種のp-ドープ型の材料を用いた対称型のType I、異なる酸化還元電位をもつp-ドープ型の材料を用いた非対称型のType II、n-, p-ドープ型の材料を両極に用いた非対称型のType IIIに分類した。Type Iは、作動電圧やエネルギー密度が低い。よって得られるエネルギーを増加させるためには膜を厚くし、活性サイト数を増加させる必要があるが、イオン拡散性の低下によるパワー密度の減少が問題点である。Type IIはType Iに比べ、作動電圧が若干増加し、エネルギー密度も2倍程度増加する。Type IIIは、負極側でのn-ドープと正極側でのp-ドープにより電荷の蓄積と放出を行う。作動電圧はType IIの2倍、エネルギー密度的に最も有利であるがレドックス反応が起らざる電流の流れない電位範囲が存在するためレドックス反応に伴う電荷を放出した後、急激に電圧が降下するという不連続な放電挙動を示すという欠点がある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ナノオーダーで複合化することにより、単独系と比較して物理的特性(機械的強度)、化学的特性(熱的安定性)、電気的特性(電気伝導度)において有利な無機/有機複合化系材料を提供することを目的としている。また、本発明は、無機/有機複合化系ナノビーズを用いたエネルギー貯蔵デバイスの改良、特に従来のデバイスが達成できないパワー・エネルギー密度の領域をカバーする電気化学キャパシタの改良を目的としている。さらにまた、本発明は、無機/有機複合化系ナノビーズの製造方法を提供することを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、粒径がナノオーダーの電子伝導性の高い無機材料を核とし、それを有機導電性材料の薄膜で被覆した三次元構造を持った無機/有機複合化系ナノビーズを要旨としている。

【0009】核の材料が価数が連続的に変化し広い電位範囲でレドックス活性なものであり、その場合、本発明は、粒径がナノオーダーの価数が連続的に変化し広い電

位範囲でレドックス活性な電子伝導性の高い無機材料を核とし、それを有機導電性材料の薄膜で被覆した三次元構造を持った無機／有機複合化系ナノビーズを要旨としている。

【0010】核の材料が粒子間のバスが自発的に構築される構造のものであり、その場合、本発明は、粒径がナノオーダーの粒子間のバスが自発的に構築される構造の電子伝導性の高い無機材料を核とし、それを有機導電性材料の薄膜で被覆した三次元構造を持った無機／有機複合化系ナノビーズを要旨としている。

【0011】一次粒子が数珠状に連なった、鎖状ストラクチャーが高度に発達した構造であり、その場合、本発明は、粒径がナノオーダーの、一次粒子が数珠状に連なった、鎖状ストラクチャーが高度に発達し、粒子間のバスが自発的に構築される構造の電子伝導性の高い無機材料を核とし、それを有機導電性材料の薄膜で被覆した三次元構造を持った無機／有機複合化系ナノビーズを要旨としている。

【0012】導電性材料が広い電位範囲で電気活性なものであり、その場合、本発明は、粒径がナノオーダーの、電子伝導性の高い無機材料、好ましくは価数が連続的に変化し広い電位範囲でレドックス活性な電子伝導性の高い無機材料、または粒子間のバスが自発的に構築される構造の、必要により一次粒子が数珠状に連なった、鎖状ストラクチャーが高度に発達した構造の電子伝導性の高い材料を核とし、それを広い電位範囲で電気活性な導電性材料の薄膜で被覆した三次元構造を持った無機／有機複合化系ナノビーズを要旨としている。

【0013】導電性高分子が導電性オリゴマーであり、その場合、本発明は、粒径がナノオーダーの、電子伝導性の高い無機材料、好ましくは価数が連続的に変化し広い電位範囲でレドックス活性な電子伝導性の高い無機材料、または粒子間のバスが自発的に構築される構造の、必要により一次粒子が数珠状に連なった、鎖状ストラクチャーが高度に発達した構造の電子伝導性の高い材料を核とし、それを導電性オリゴマー、好ましくは広い電位範囲で電気活性な導電性オリゴマーの薄膜で被覆した三次元構造を持った無機／有機複合化系ナノビーズを要旨としている。

【0014】また、本発明は、上記のいずれかの無機／有機複合化系ナノビーズからなるエネルギー貯蔵デバイスを要旨としている。

【0015】さらにまた、本発明は、上記のいずれかの無機／有機複合化系ナノビーズを製造する方法であって、核材料のコロイド粒子を化学的に安定に分散し、そのストラクチャーサイズの平均径が最小値となる分散系を形成し、その系において、有機モノマーをオリゴマー化して有機導電性材料を形成し、ストラクチャーをその薄膜で被覆することを特徴とする方法を要旨としている。

【0016】核材料の表面に酸化剤が静電的な力により吸着することによって、選択的な反応場の構築しており、その場合、本発明は、上記のいずれかの無機／有機複合化系ナノビーズを製造する方法であって、核材料のコロイド粒子を化学的に安定に分散し、そのストラクチャーサイズの平均径が最小値となる分散系を形成し、核材料の表面に酸化剤が静電的な力により吸着することによって、選択的な反応場の構築し、その系において、有機モノマーをオリゴマー化して有機導電性材料を形成し、ストラクチャーをその薄膜で被覆することを特徴とする方法を要旨としている。

【0017】モノマー濃度を調整し、かつ系の温度を低温にすることで、反応速度をコントロールしてオリゴマー化しており、その場合、本発明は、上記のいずれかの無機／有機複合化系ナノビーズを製造する方法であって、核材料のコロイド粒子を化学的に安定に分散し、そのストラクチャーサイズの平均径が最小値となる分散系を形成し、好ましくは核材料の表面に酸化剤が静電的な力により吸着することによって、選択的な反応場の構築し、その系において、モノマー濃度を調整し、かつ系の温度を低温にすることで、反応速度をコントロールして有機モノマーをオリゴマー化して有機導電性材料を形成し、ストラクチャーをその薄膜で被覆することを特徴とする方法を要旨としている。

【0018】超音波を照射して物理的にも分散状態を維持しつづけて行っており、その場合、本発明は、上記のいずれかの無機／有機複合化系ナノビーズを製造する方法であって、核材料のコロイド粒子を化学的に安定に分散し、そのストラクチャーサイズの平均径が最小値となる分散系を形成し、好ましくは核材料の表面に酸化剤が静電的な力により吸着することによって、選択的な反応場の構築し、その系において、超音波を照射して物理的にも分散状態を維持しつづけて、有機モノマーをオリゴマー化して、好ましくはモノマー濃度を調整し、かつ系の温度を低温にすることで、反応速度をコントロールして有機モノマーをオリゴマー化して有機導電性材料を形成し、ストラクチャーをその薄膜で被覆することを特徴とする方法を要旨としている。

【0019】

【発明の実施の形態】無機／有機複合化系の構築は、無機あるいは有機単独では得られない物性の期待から、あるいはそれそれの性質の単なる重ねあわせを超える効果を求めて複合化を行う。無機および有機ともに出発物質のサイズはきわめて多様であり、それぞれの次元も異なっているが、安定な系を得るためにには成分同士の親和性、分散相の大きさ、形状、分散状態に配慮が必要である。ナノレベルでの複合化は、粒子が微細であることからマトリックスと粒子の界面の総面積が激増し、粒子間の距離が著しく減少することによって粒子間相互作用が著しく増大することがわかっている。よって単なる核と

導電性高分子薄膜の性質の单なるたしあわせでなく、機械的強度のような物理的特性、熱的安定性のような化学的特性、電気伝導度のような電気的特性のより優れた性質の材料の構築が可能であると考えられる。

【0020】ナノコンポジットを作成するに当たり、種々の導電性高分子（導電性オリゴマー）、金属酸化物、カーボンブラック、グラファイトの中から材料を選出することができる。種々の金属酸化物の中でも特に中心金属の価数が連続的に変化し広い電位範囲でレドックス活性なものが電極材料としての可能性を有している。それと同様に導電性高分子の中でも広い電位範囲で電気活性なものが電極材料としての可能性を有している。本発明の一実施例においては、カーボンブラックの一種であるアセチレンブラックとプロトン交換型イオン性導電性高分子の中でも特に化学重合が容易で、最も基礎物性が押さえられているポリアニリンをナノコンポジットの材料として選出した。アセチレンブラック（AB）は図30に示すような一次粒子が数珠状に連なった、鎖状ストラクチャーが高度に発達しており（持田勲、炭素材の化学と工業、99）、複合化した場合において、粒子間のバスが自発的に構築されると考えられるため、核として最も適した材料であるといえる。ポリアニリンの電気化学的特性を述べると、i) プロトン交換を伴う酸化還元反応を行う、ii) -0.1～0.7V vs. Ag/AgClの広い電位範囲で電気化学的に活性であり、電気化学的にキャバシタ的な挙動を示す、iii) 酸性水溶液中において比較的高いサイクル特性を示す、iv) ジスルフィド、キノン、金属イオンなどと電極触媒作用が発現する、である。

【0021】本発明の他の実施例においては、プロトン交換型金属酸化物の中でも理論容量密度が比較的高い酸化ルテニウムと1,5-ジアミノアントラキノン（DAAQ）をナノコンポジットの材料として選出した。DAAQは、分子量に対する反応電子数が3電子と多いため、図31に示すように、理論容量密度（241Ah/kg）が一般的な導電性高分子のポリアニリン（71Ah/kg）やポリビロール（54Ah/kg）の3～5倍程度高く、また、最も小さいイオンであるプロトンを交換し、かつキノン基とアミノ基を有することにより分子内相互作用がおこるため、パワー密度が高く、しかもπ-πスタッキングしており、プロトン交換の際の膨脹収縮が等方的であるため、等方的でないポリアニリン（25,000回～）と比較して100,000回以上の高いサイクル性を有しているという特徴をもっている。このようにDAAQは優れた特性をもつ化合物であるが、電解重合した場合の容量密度で50Ah/kgと利用率が20%程度と低いという問題点がある。この理由としては、重合時にDAAQモノマーがトラップされ、生成したオリゴマー中に残存してしまい、活性サイトの割合の減少を引き起こすためであると考えられる。したがって、このトラップされたモノマーを減少させるためにDAAQを薄膜化することを考えた。酸化ルテニウムの電気化

学的特性を述べると、i) プロトン交換を伴う酸化還元反応を行う、ii) Ru<sup>2+</sup>からRu<sup>4+</sup>まで価数が連続的に変化するため-0.1～1.1V vs. Ag/AgClの広い電位範囲で電気化学的に活性であり、電気化学的にキャバシタ的な挙動を示す、iii) 約1400Ah/l という高い体積当りの理論容量密度を有している、iv) 導電性高分子の中でもポリアニリンは古くからその電気化学的特性について研究されている、である。

【0022】ナノコンポジットの作製は、材料として酸化ルテニウムと1,5-ジアミノアントラキノン（DAAQ）を用いる場合について説明すると、まず、核となる酸化ルテニウムのナノ微粒子を作製し、その周りに導電性高分子が重合しやすいような反応場を構築し、超音波化学重合を行う。例えば、核となる酸化ルテニウムの粒径が300nmと相対的に大きく、その周りに重合した導電性高分子の膜厚が33nmと相対的に厚いナノコンポジット（1）、あるいは核となる酸化ルテニウムの粒径が100nmと相対的に小さく、その周りに重合した導電性高分子の膜厚が12nmと相対的に薄いナノコンポジット（2）を作製することができる。

【0023】コンポジット（1）はスキャンレート100mV/sの時の容量密度が41.6Ah/kgであり、これは金属酸化物単独系と比較して重量あたりで約3倍である。さらに、初期容量の50%になった時の放電は0.4V/sであり、酸化ルテニウム単独系においては20mV/sである。ナノコンポジット膜は速いスキャンレートにおいて金属酸化物単独系と比較して、高い容量密度を出現し、容量出現率も高い。また、第一酸化還元ピークにおける反応速度についてポリアニリン単独系（△E=0.125V）と比較したところ、エネルギー（1）から得られたピークセバレーションは△E=0.089Vであり、ナノコンポジット（1）のほうがピークセバレーションの値が減少している。これはRuO<sub>x</sub>·nH<sub>2</sub>OとPAnとの界面での電極触媒作用によって、電子移動速度が向上し、それにともないプロトン交換速度も向上したことによるものと考えられる。

【0024】コンポジット（2）はスキャンレート100mV/sの時の容量密度が92Ah/kgであり、これは金属酸化物単独系と比較して重量あたりで約1.2倍である。さらに、初期容量の50%になった時のスキャンレートは約20V/sあり、酸化ルテニウム単独系においては約0.7V/sであり、ナノコンポジット膜は速いスキャンレートにおいて金属酸化物単独系と比較して、高い容量密度を出現し、容量出現率も高かい。ナノコンポジット（1）と（2）を比較すると、さらなる微粒子化を行った（2）の方がスキャンレートを増加させていった場合に、容量出現率の保持率が高い。また、第一酸化還元ピークにおけるピークセバレーションについてポリアニリン単独系（△E=0.125V）と比較したところ、エネルギー（2）から得られたピークセバレーションは△E=0.089Vであり、ナノコンポジット（2）のほうがピークセバレーションの値が減

少している。これもコンポジット(1)と同様に  $\text{RuO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  と PAn の界面での電極触媒作用によって、電子移動速度が向上し、それにともないプロトン交換速度も向上したことによるものと考えられる。ナノコンポジット(1)と(2)を比較すると、さらなる微粒子化を行った(2)の方がスキャンレートを増加させていった場合に、容量出現率の保持率が高い。したがって、ナノコンポジット化によって、金属酸化物単独系よりも容量出現率は向上し、さらなる、微粒子化を行うことによって、より、電子移動あるいはプロトン交換反応速度の向上すると考えられる。

【0025】その他の実施例では、新規エネルギーナノマテリアルとして体積あたりのエネルギー密度が高い遷移金属酸化物ナノ微粒子と酸性水溶液中における安定性が高く、化学重合が容易なポリアニリンとのエネルギーナノビーズを作製し、それらを電極上に凝集・固定化し、その電気化学的特性と電気化学キャバシタ材料としての可能性について検討した。これらの材料を複合化することで以下のことが期待できる。酸化ルテニウムとポリアニリンは酸化還元反応を行う電位範囲が 0~0.7V vs. Ag/AgCl でオーバーラップしている(図32)。このことは両材料が同様のエネルギー準位で酸化還元を行っているということである。したがって、これらの材料を複合化させた場合、電極触媒効果によって電子移動速度が速くなると考えられる。このため、導電性高分子や金属酸化物の電荷移動過程のうち酸化還元反応過程が律速であるがその過程の速度すなわち酸化還元の反応速度が両材料それぞれにおいて向上すると考えられる。これはデバイスへの応用を考えた場合、パワー密度の向上につながると考えられる。さらに、両材料ともに酸化還元反応にともないプロトン交換するため電極触媒効果によってプロトン交換速度の向上も期待できる(図33)。酸化ルテニウムは体積当りの容量密度が相対的に高い。一方、ポリアニリンは酸性水溶液中でサイクル安定性が相対的に高い。したがって、これらを複合化することで両材料の利点を生かすことができると考えられる。したがって、デバイスとして考えた場合、酸化ルテニウムの特性を反映したエネルギー密度、ポリアニリンの特性を反映したサイクル特性の面において有利な材料であると考えられる。

【0026】また、そのドメインサイズが小さくなればなるほど両材料の界面での接触面積が大きくなることが理論的な計算からわかる。酸化ルテニウムとポリアニリンをナノオーダーで複合化させた場合の期待できる特徴について述べる。電極触媒効果が発現するためには両材料が接触する界面が存在することが必要である。その界面の接触面積をナノオーダーにすることによって相対的に大きくなる。したがって、相対的に大きなドメインサイズで複合化した場合よりもナノオーダーで複合化した場合の方がより電極触媒効果の発現する部位が増える。

その結果、電子移動速度とイオン拡散速度が向上し、レドックス反応速度がより向上すると考えられる(図34)。より分子レベルに近いナノオーダーで複合化するため、ルテニウムの特性を反映した物理的特性(機械的強度)、化学的特性(熱的安定性)、電気的特性(電気伝導度)に関して有利な材料になるとと考えられる。酸化ルテニウムは水和水によって結晶性が変化する。結晶性が高い場合には短距離秩序、長距離秩序共に良いがアモルファスになると短距離秩序のみが良くなる。しかしその場合において短距離的に観察するとイオン性結晶状態になっていると考えられる。一般に層状化合物であるリチウム遷移金属酸化物などの電気化学的な測定の結果から基底面がエッジ面よりも表面上に多く存在する場合よりもエッジ面が表面上に多く出ているほうが容量は発現しやすいという報告がある。同様な報告が電気二重層キャバシタに用いられているカーボン材料についてもなされている。そこで、酸化ルテニウムに関しても同様にエッジ面が表面上に多く出ている場合が容量が発現しやすい傾向にあると考えられる。したがって、ナノオーダーあるいはそれ以下にすることによって究極的には酸化ルテニウムの表面全体がエッジ面になるとと考えられ、相対的に容量を発現しやすいということが考えられる。

【0027】以下にはさらに酸化ルテニウムとポリアニリンをナノオーダーでしたビーズ化させた場合の期待できる特徴について述べる。ビーズ化すなわち球形化することによって、イオン拡散速度が速くなるということが考えられる。拡散には平面拡散と球形拡散があるが同条件の場合には球形拡散の方が拡散速度が速くなる(図35)。そこで、ビーズ化することによってパワー密度の向上につながると考えられる。本発明は、新規電気化学キャバシタ材料として酸化ルテニウムとポリアニリンとのナノ複合材料(エネルギーナノコンポジットマテリアル)を好ましい態様の一つとして包含する。このエネルギーナノコンポジットマテリアルは核として酸化ルテニウムナノ微粒子を用いその周りに非常に薄くナノオーダーで酸化ルテニウムとポリアニリンを重合したエネルギーナノビーズから構成されている(図36)。このエネルギーナノマテリアルから得られるエネルギー密度、パワー密度に関して粒径依存性を理論的な計算から算出する。

【0028】以下に計算時の条件および仮定について述べる。酸化ルテニウム微粒子の半径を  $r_1$  としその値を 2 nm から 1  $\mu\text{m}$  まで変化させる(図37)。酸化ルテニウム微粒子の半径を  $r_1$  nm、体積を  $V_1$  1、理論容量密度を  $C_1$  Ah/l、密度を  $d_1$  g  $\text{cm}^{-3}$  とする。それと組み合わせる導電性高分子の膜厚を  $r_1$  ~  $r_2$  nm、体積を  $V_2$  1、理論容量密度を  $C_2$  Ah/l、密度を  $d_2$  g  $\text{cm}^{-3}$  とする。金属酸化物から得られる容量密度と導電性高分子から得られる容量密度の比が 1 になるようにして計算する(図38、図39)。エネルギー密度の算出は電極として 1 cm  $\times$  1 cm の

大きさの電極上に単分子層のエネルギービーズが最密充填になるように並んだエネルギービーズ膜を仮定し、理論計算を行う（図40）。

【0029】その結果を次に示す。ここで比較対象としてポリアニリンと同様に電気化学キャバシタ材料として提案されているポリインドール（PI）、ポリジチオジアニリン（PDTDA）、ポリ-1,5-ジアミノアントラキノン（PDAQ）に対しての同様の計算を行った結果を示す。それぞれのナノビーズが有する容量は核となる酸化ルテニウムの粒径が大きくなるほど容量が大きくなつた。これは半径が大きくなるほど酸化ルテニウムと導電性高分子の体積が増え、理論計算上その体積と体積当りの理論容量密度の積が発現する容量となるためである。エネルギー密度は物質に固有の値であるため粒径依存性はない（図41）。パワー密度に関しては粒径を1μmから2nmまで小さくするほどケタ違いに最大で3桁程度容量が向上する（図42）。以上のような特徴を有すると考えられる新規電気化学キャバシタ材料であるエネルギーナノマテリアルが創出できると考えられる。まず、エネルギーナノビーズの核となる酸化ルテニウムを合成し、その周りにポリアニリンを非常に薄くナノオーダーで重合したエネルギーナノビーズを作製することができる。

【0030】核としてアセチレンブラックのストラクチャーにDAAQを薄く被覆して、特異的な三次元構造を持ったナノビーズを作製することもできる。その場合、ナノコンポジット化においては、ナノビーズの作製の他に、作製したナノビーズの電極化というプロセスも重要である。ビーズ作製時のDAAQとアセチレンブラックの重量比および電極化時の体積利用率といったバラメーターを変化させることでエネルギー密度、パワー密度、サイクル特性を自由にコントロールできる。そのため、目的に合わせた材料設計が可能であり、様々な用途に応用可能なエネルギー貯蔵デバイスの構築を行うことができるため工業的にも有用であるといえる。

### 【0031】

【作用】プロトン交換型イオン性導電性高分子は酸性水溶液中においてサイクル安定性が高いという特徴を有している。これに対し、金属酸化物は体積あたりの容量密度が高いという特徴を有している。両者に共通の特徴としてはレドックスにともない酸化還元を行うということが挙げられる。これらをコンポジット化することにより、i) 両者の利点を生かしたサイクル安定性が高く、体積あたりの容量密度が高い、すなわち、高エネルギー密度、高サイクル特性である、ii) プロトン交換型イオン性導電性高分子、プロトン交換型金属酸化物は両者ともにレドックスの伴い電子移動とプロトン交換をする、そのため、両者を組み合わせた場合、界面での電極触媒作用により電子移動速度、プロトン交換速度の向上が期待できる、すなわち、高パワー密度である、iii) ナノオーダーで複合化することにより、ただ複合化した場合

と比較して界面での接触面積が増加する、したがって、物理的特性（機械的強度）、化学的特性（熱的安定性）、電気的特性（電気伝導度）において有利な材料である、iv) ナノコンポジット膜は金属酸化物単独系と比較して電子伝導性の面においても有利な材料であると考えられる、特徴を有する新規材料が創出できる。

【0032】重合時にモノマーがトラップされ、生成したオリゴマー中に残存するため、活性サイトの割合の減少を引き起こす。有機導電性材料を薄膜化することで、このトラップされたモノマーを減少させることができる。例えば、1,5-ジアミノアントラキノン（DAAQ）は、分子量に対する反応電子数が3電子と多いため、理論容量密度（241Ah/kg）が一般的な導電性高分子のポリアニリン（71Ah/kg）やポリビロール（54Ah/kg）の3～5倍程度高く、また、最も小さいイオンであるプロトンを交換し、かつキノン基とアミノ基を有することにより分子内相互作用がおこるため、パワー密度が高く、しかもπ-πスタッキングしており、プロトン交換の際の膨順収縮が等方的であるため、等方的でないポリアニリン（25,000回～）と比較して100,000回以上の高いサイクル性を有しているという特徴をもっている。このようにDAAQは優れた特性をもつ化合物であるが、電解重合した場合の容量密度で50Ah/kgと利用率が20%程度と低いという問題点がある。この理由としては、重合時にDAAQモノマーがトラップされ、生成したオリゴマー中に残存してしまい、活性サイトの割合の減少を引き起こすためであると考えられる。したがって、このトラップされたモノマーを減少させるためにDAAQを薄膜化する。

【0033】ナノ粒子とは大きさが1～100nm程度ので、金属セラミックなどの超微粒子、ウイルス・DNAなどの生物系物質、フラーレン、カーボンナノチューブ、 денドリマーなどの新規化学物質などがある。ナノ粒子自身が特殊な性質を示すのに加え、ナノ粒子が分散している系すなわちナノコンポジットは、粒子が微細であるため低濃度でもマトリックスと粒子の界面の総面積が激増し、粒子間の距離が著しく減少するため粒子間相互作用が著しく増大する。よって従来の複合材料の常識を破る、優れた性能をもつ。ナノコンポジットを作製するにあたっては、異種材料の接触界面のエネルギーを低下させ親和性を高める。例えばポリマー系のナノコンポジットの製法について、層状構造物にモノマーをインターラーデーションし重合、あるいは直接ポリマーをインターラーデーションする層間挿入法、ゾル-ゲル法、溶液での混合法、溶融混練法、そして親和性を増して混合する超微粒子直接分散法などがあり、主にこれらの手法を用いて複合化がおこなわれる。電気化学キャバシタの実用化においては、電気化学キャバシタのより高エネルギー密度化、高パワー密度化、長寿命化が必要とされる。導電性高分子を用いた電気化学キャバシタは、体積あたりの密度が小さく、安価で、環境にも優しい材料であるが、サ

イクル特性が他の電気化学キャパシタに比べて低い。また、バルクな導電性高分子膜のイオン伝導性が低く、膜のイオン伝導性および電子伝導性の向上によりパワー密度も向上させることが必要である。エネルギー密度に関しては、物質固有の値を有しているため、より高い利用率が必要である。そこで、無機あるいは有機単独では得られない物性の期待から、あるいはそれぞれの性質の單なる重ねあわせを超える効果を求めて複合化を行う。ナノレベルでの複合化は、粒子が微細であることからマトリックスと粒子の界面の総面積が激増し、粒子間の距離が著しく減少することによって粒子間相互作用が著しく増大することがわかっている。よって单なる核と導電性高分子薄膜の性質の单なるたしあわせでなく、機械的強度のような物理的特性、熱的安定性のような化学的特性、電気伝導度のような電気的特性のより優れた性質の材料の構築が可能であると考えられる。エネルギー<sup>ナノ</sup>ストラクチャービーズの作製において、大きさ、無機材料と有機レドックス材料の重量比といったパラメーターのコントロールによって、エネルギー密度、パワー密度、サイクル特性がそれぞれ異なる材料の構築が可能である。

## 【0034】

【実施例】本願発明の詳細を実施例で説明する。本願発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

## 【0035】実施例1

アセチレンブラック/1,5-ジアミノアントラキノンナノビーズの作製

エネルギー<sup>ナノ</sup>ストラクチャービーズの作製において、大きさ、炭素材料と有機レドックス材料の重量比といったパラメーターのコントロールによって、エネルギー密度、パワー密度、サイクル特性がそれぞれ異なる材料の構築が可能であると考えられる。よって、エネルギー密度、パワー密度、サイクル特性、において有利な材料を構築するためには、アセチレンブラック/1,5-ジアミノアントラキノンナノビーズの最適化は非常に重要な要素である。本実施例では、全体の粒径が小さく、有機レドックス材料である1,5-ジアミノアントラキノンが、核となるアセチレンブラックの周りに薄く均一に被覆したナノビーズを作製した。本実施例では、ナノビーズの作成のアプローチとして、 $\zeta$ 電位測定によるアセチレンブラックの表面電位のコントロール、その粒径測定、そして超音波化学重合をおこなった。

【0036】《試薬および測定装置》1,5-ジアミノアントラキノン(DAAQ)は、東京化成工業(株)のものを、過塩素酸テトラエチルアンモニウム(TEAP)は和光純薬工業(株)の和光特級を、トリフルオロ酢酸(CF<sub>3</sub>COOH)は関東化学(株)の鹿特級を、プロピレンカーボネート(PC)は三菱化学(株)のものを、ペルオキソ二硫酸アンモニウムは関東化学(株)の特級を、硫酸鉄(II)七水和物

は和光純薬工業(株)の特級を、メタノールは和光純薬工業(株)の和光一級を、アセチレンブラックは電気化学工業(株)のデンカブラックをそのまま用いた。ゼータ電位および粒径測定には大塚電子(株)のレーザーゼータ電位計ELS-8000を用いた。光源はHe-Neレーザー10mW、電源電圧80Vで、測定の制御はDELL OptiPlex GX1を用いた。超音波化学重合には超音波洗浄器IKEDA RIKA UC-3を用いた。

## 【0037】《反応場の構築》

10 分散安定性- $\zeta$ 電位測定-

コロイドなどの荷電微粒子を含む溶液に電場を加えると固相であるコロイドが静止溶液中を移動する。この現象を電気泳動といい、固相-溶液界面に生じる電気二重層が大きく影響する。この固相-溶液界面に形成される電気二重層は、系によって、いずれかの相が正あるいは負に帯電するが、一般的には誘電率の高い相が他の相に対して正に帯電するとされている。このような状況で電場を作成させた場合、コロイド粒子に接する数分子層の溶液は吸着し移動できないが、その外側にある溶液は移動する。しかし、溶液の粘性により速度分布が生じ、速度がゼロになる面が存在する。これをすべり面とい。このすべり面が溶液衝合に對しても $\zeta$ 電位あるいは界面動電電位とい。本実施例では、 $\zeta$ 電位を評価する方法の一つとして、電気泳動をしているコロイド粒子にレーザーを照射し、その散乱光から粒子の移動速度を測定するというレーザードップラー法を用いて検討した。

## 【0038】《実験》測定溶液として、

i) 0.1Mの過塩素酸テトラエチルアンモニウム(以下、TEAP)、プロトン源として0.05Mのトリフルオロ酢酸(以下、CF<sub>3</sub>COOH)、アセチレンブラック0.05g/lを含むプロピレンカーボネート溶液、  
ii) 0.1MのTEAP、プロトン源として0.1MのCF<sub>3</sub>COOH、アセチレンブラック0.05g/lを含むプロピレンカーボネート溶液、  
iii) 0.1MのTEAP、プロトン源として0.5MのCF<sub>3</sub>COOH、アセチレンブラック0.05g/lを含むプロピレンカーボネート溶液、  
iv) 0.1MのTEAP、プロトン源として1.0MのCF<sub>3</sub>COOH、アセチレンブラック0.05g/lを含むプロピレンカーボネート溶液を用いた。

この溶液を超音波照射により十分分散状態にした後、測定用セル(標準用)にいれ、 $\zeta$ 電位測定をおこなった。

【0039】《結果と考察》図1の(a)にアセチレンブラック分散溶液における $\zeta$ 電位のプロトン濃度依存性を示す。0.05MのCF<sub>3</sub>COOHを含む系においては $\zeta$ 電位が441mV、0.1MのCF<sub>3</sub>COOHを含む系においては193mV、0.5MのCF<sub>3</sub>COOHを含む系においては384mV、1.0MのCF<sub>3</sub>COOHを含む系においては509mVであった。 $\zeta$ 電位の絶対値は、溶液中のコロイド粒子の分散安定性を評価する上で一

つの目安となることが知られている。一般にζ電位が+20mV~-20mVの間では粒子が凝集状態に、絶対値がそれ以上であれば、分散状態にあることが知られているため、この系においてはどのプロトン濃度においても、分散状態を保っていると考えることができる。また、pH変化に伴い、ζ電位も変化している理由としては、pHにより表面電荷が異なるためであると考えられる。表面電荷の生じる主な要因は、アセチレンブラック表面に存在する表面官能基の解離とイオンの吸着であり、アセチレンブラックの代表的な表面官能基としては、図2に示すようなキノン基、ヒドロキシ基、あるいはカルボキシル基などの酸素、水素原子などを含むラジカルが挙げられる〔石塚芳己、電池技術、12, 187 (2000)〕。この官能基の解離の程度は、pHに大きく依存するので表面電荷はpHによって異なる。よって、ζ電位や、表面および表面付近の電荷はこの表面官能基が大きく影響しているものと考えることができる。さらにζ電位が正の値を示しているということから、溶液のバルクな部分と比較して、アセチレンブラック表面付近がより正の電荷を帯びた雰囲気であることが示唆される。しかし分散安定性は、溶媒や、共存するイオンなどにも大きく影響するため、ζ電位のみでは完全な議論はできない。

#### 【0040】粒径測定

《実験》測定溶液としては、ゼータ電位同様、

- i) 0.1Mの過塩素酸テトラエチルアンモニウム（以下、TEAP）、プロトン源として0.05Mのトリフルオロ酢酸（以下、CF<sub>3</sub>COOH）、アセチレンブラック0.05g/lを含むプロピレンカーボネート溶液、
- ii) 0.1MのTEAP、プロトン源として0.1MのCF<sub>3</sub>COOH、アセチレンブラック0.05g/lを含むプロピレンカーボネート溶液、
- iii) 0.1MのTEAP、プロトン源として0.5MのCF<sub>3</sub>COOH、アセチレンブラック0.05g/lを含むプロピレンカーボネート溶液、
- iv) 0.1MのTEAP、プロトン源として1.0MのCF<sub>3</sub>COOH、アセチレンブラック0.05g/lを含むプロピレンカーボネート溶液を用いた。

この溶液を超音波照射により十分分散状態にした後、測定用セル（角セル）にいれ、粒径測定をおこなった。また、iii) 0.1MのTEAP、プロトン源として0.5MのCF<sub>3</sub>COOH、アセチレンブラック0.05g/lを含むプロピレンカーボネート溶液に関しては、超音波照射後の放置時間0、10、25、50min後の粒径についても測定した。

【0041】《結果と考察》図1(a)にアセチレンブラック分散溶液におけるζ電位のプロトン濃度依存性を示す。(b)に溶媒中における、アセチレンブラックの平均粒径のプロトン濃度依存性を示す。図1の(b)に溶媒中における、アセチレンブラックの平均粒径のプロトン濃度依存性を示す。0.05MのCF<sub>3</sub>COOHを含む系においては粒径が980nm、0.1MのCF<sub>3</sub>COOHを含む系においては945n

m、0.5MのCF<sub>3</sub>COOHを含む系においては873nm、1.0MのCF<sub>3</sub>COOHを含む系においては953nmであった。これは、ブラウン運動を行っているコロイド粒子からの散乱光の強度変化を観測し、その相関を利用して求めたものであり、粒子を完全な球形と仮定した場合の粒径である。よってアセチレンブラックは、一次粒子が数珠状に連なったストラクチャーを有しているため、厳密な粒径とは異なるものと考えられる。しかし、ストラクチャーどうしが凝集した状態では同条件でDAAQを被覆させた場合において、ビーズあたりに占めるアセチレンブラックの体積が大きくなってしまい、このアセチレンブラックはレドックス時の容量にほぼ寄与ないので体積あたりの容量密度の減少につながってしまうため、できるだけストラクチャーを最小単位で分散させることが必要である。したがって、得られた平均粒径は厳密には異なるものの、ストラクチャーの凝集の度合いを検討する際の目安として考えることはできる。よって、ここでは平均粒径の小さいものほどストラクチャーがより小さい単位で分散しているとみなし、0.5MのCF<sub>3</sub>COOHを含む系において、ストラクチャーの凝集状態が極小であると考えられるので、重合溶液中のプロトン濃度を、0.5Mと定め、ナノビーズの作製を行なった。また、図3に0.1M TEAP、0.5M CF<sub>3</sub>COOHを含むプロピレンカーボネート溶液中におけるアセチレンブラックの粒径の経時変化を示す。0、10、25、50minの粒径はそれぞれ825nm、860nm、1550nm、1885nmであった。つまり、アセチレンブラックは時間の経過と共にストラクチャーどうしが凝集する傾向にあることがわかった。この結果からのみでは、アセチレンブラックの鎖状構造が二次元的に発達するのか、鎖どうし塊状に凝集するのか確認することができない。しかしアセチレンブラックの単位あたりの大きさがあまりに大きいと重合溶液中に沈殿してしまう可能性があり、この場合アセチレンブラックのまわりにDAAQを薄く被覆させるのが困難であると考えられるため、できるだけ小さいストラクチャーを維持する必要があると考えることができる。したがって、プロトン濃度の変化により（電位をコントロールするだけではアセチレンブラックの凝集を完全に妨げられないため、凝集を妨げる手段としては、化学的なζ電位のコントロールの他に、物理的な手法である超音波照射も併用することが必要であるといえる。

#### 【0042】実施例2

アセチレンブラックと1,5-ジアミノアントラキノンナノビーズのキャラクタリゼーション  
実施例1で作製したナノビーズが生成していることの確認としてキャラクタリゼーションをおこなった。具体的には、ビーズの構造の検討として、透過型顕微鏡によりビーズの形状および表面形態を観察し、紫外可視分光法(UV-vis分光法)により電子構造を同定し、赤外分光法(FT-IR)により一次構造を同定し、X線回析法により結晶構造における格子間距離を評価し、熱重量分析

(TGA)によりビーズに含まれるアセチレンブラックと1,5-ジアミノアントラキノンの重量比の評価をおこなった。

【0043】《試薬および測定装置》1-メチル-2-ピロリドンは、和光純薬工業(株)のペプチド合成用のものを、1-ブタノールは和光純薬工業(株)の特級を、臭化カリウム(KBr)はJASCO PARTS CENTER社のものをそのまま用いた。透過型顕微鏡観察は日立のH-700H、そのサンプル作製には応研商事マイクログリッドを、UV-vis測定は島津製作所のMultiSpec-1500、その測定制御はCOMPAQDESKPROを、FT-IR測定はPERKIN ELMERのsystem 2000、光源は中赤外、検出器はDTGS、その測定の制御はdigital DECpc 466D2LPを、XRD測定は理学電機のRad-2X、対陰極に銅、フィルターにニッケル箔、管電圧30kV、管電流20mA、発散スリット1°、受光スリット0.3mm、散乱スリット1°を、熱重量分析はセイコー電子工業(株)のTG/DTA 220、その測定制御にはセイコー電子工業(株)のDISSTATIONSSC 5200Hを、導電率測定は、三菱化学(株)のLaresta-GP MCP-T600を用いた。

#### 【0044】粒子の構造

##### 表面形態-透過型顕微鏡-

《実験》測定用サンプルとして、1-ブタノールに実施例1で超音波化学重合により作製したナノビーズをきわめて少量いれ、超音波照射することにより分散溶液を作製後、その溶液をマイクログリッドに塗布し、約24時間真空乾燥した。また、同様な方法で、化学重合したDAAQ単独についてもサンプルを作製した。このサンプルを透過型顕微鏡により観察した。

【0045】《結果と考察》図4にアセチレンブラック/DAAQナノビーズの透過型顕微鏡(TEM)により観察した像を示す。比較対照として、同様に超音波化学重合したDAAQ単独系のTEM像も示した。(a)は10,000倍で観察したDAAQ単独系のTEM像、(b)は10,000倍で観察したアセチレンブラック/DAAQナノビーズのTEM像、(c)は60,000倍で観察したアセチレンブラック/DAAQナノビーズのTEM像である。(a)、(b)を比較するとその形状が大きく異なっていることが観察された。DAAQ単独系ではその形状が、短冊状であるのに対して、アセチレンブラック/DAAQナノビーズにおいては球状の一次粒子が凝集した形態をとっていることが確認できた。これより、ナノビーズがアセチレンブラックのもつストラクチャーを維持したままDAAQ……と複合化しており、またナノビーズ中にDAAQ単独系と同様の短冊状のものがみられないことから、DAAQはすべてアセチレンブラック上に被覆していると考えられる。この理由としては、実施例1でおこなった反応場の構築による効果であると考えられ、酸化剤がアセチレンブラック界面に吸着し、選択的にモノマーの酸化がすすんだことを裏付けることが示唆される。

#### 【0046】実施例3

アセチレンブラック/1,5-ジアミノアントラキノンナ

##### ノビーズの電気化学的特性

実施例2において、実施例1で作製したナノビーズがアセチレンブラック/1,5-ジアミノアントラキノンナノビーズの構造と特性を確認した。そこで、このビーズを用いて電極化し、ナノコンポジット膜を作製したときの1,5-ジアミノアントラキノンの容量出現率およびその他の電気化学的特性について検討し、DAAQ単独系、DAAQ単独とアセチレンブラック単独を機械的に混合した系と比較した。さらに、一般的に導電性高分子のレドックス反応における律速段階と考えられる電子伝導性およびイオン拡散性について、ナノビーズおよびDAAQ単独と比較、検討をおこなった。

【0047】《試薬および測定装置》1-メチル-2-ピロリドンは、和光純薬工業(株)のペプチド合成用のものを、過塩素酸テトラエチルアンモニウム(TEAP)は和光純薬工業(株)の和光特級を、硫酸は、関東化学(株)の特級を、シリコーン混和物は、東芝シリコーン(株)のものをそのまま用いた。水は二次蒸留水を用いた。サイクリックボルタメトリーはBAS 100Bを、その測定制御はGA

20 TEWAY 2000 P5-75を用いた。交流インピーダンス法はSolartron社製SI 1287 ELECTROCHEMICAL INTERFACE、および同社のSI 1250 FREQUENCY RESPONSE ANALYZERを、その測定制御をNEC PC-9801を用いた。

#### 【0048】膜のレドックス応答-サイクリックボルタメトリー

《実験》まず、実施例1で作製したナノビーズ、DAAQ単独を用いて電極化をおこなった。その作成方法としては、1-メチル-2-ピロリドンに10wt%の過塩素酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ、その溶液に15wt%のナノビーズを分散させた。DAAQ単独についても同様に分散溶液を作製した。この分散溶液をカーボンペーパーにペーストし、約12時間真空乾燥した。この電極を作用極として用い、参照極に飽和塩化ナトリウム水溶液で満たした銀/塩化銀(Ag/AgCl)電極、対極に白金巻線を用いて、測定用セルを構築した。電解質溶液として4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を用い、掃引速度10mV/sでサイクリックボルタンメトリーをおこなった。

【0049】《結果と考察》図5の(c)に硫酸水溶液中のアセチレンブラック/DAAQナノビーズをもちいて作製したナノコンポジット系電極の電位範囲-0.1~1.1V vs. Ag/AgCl、掃引速度10mV/sでのサイクリックボルタもグラムを示す。比較として(a)にDAAQ単独系、(b)にアセチレンブラックとDAAQ単独系を機械的に混合したコンポジット系、(d)にアセチレンブラック単独系電極のサイクリックボルタもグラムを示した。(a)、(b)に関しては約750mV付近に1対のピークが、(c)のナノコンポジットに関しては約500mV付近(第一ピーク)と、約650mV付近(第二ピーク)に2対のピークが確認できた。

(c)に関して、第一ピークではキノン基のレドックス(キノン/ハイドロキノン)反応に伴うプロトン交換が

生じており、第二ピークでは $\pi$ 共役系のレドックス（ポーラロンの生成/消失）反応に伴うアニオンのドープ・脱ドープが生じていると考えられる。一方、(a)、(b)に関しては、電解重合DAAQオリゴマーにおいて、キノンのレドックスと $\pi$ 共役系のレドックスがほぼ同電位で生じているために、ピークが重なり、一つのピークとして出現することが確認されていることから、同様なピークの重なりが生じていると考えられる。この出現するピークの数の違いは、ナノコンポジット化したことにより電子伝導性、イオン拡散性といった電極全体の反応速度が向上したため、ピークが完全に重ならずに二対出現したものと考えられる。そのほか、電子状態が変化することで標準酸化還元電位E<sub>0</sub>自体が変化したという場合も考えられるが、これは実施例2でUV-vis.分光法により検討したように、ナノコンポジット化してもDAAQ単独系と同様の電子状態を示すことを確認したため、E<sub>0</sub>自体の変化の可能性は低いものと考えられる。さらに、(c)ナノコンポジット、(b)コンポジット、(a)の単独系の順に、サイクリックボルタもグラムの波形の傾きが大きくなっていることが確認できる。この、波形の傾きは膜内のオーミックな抵抗によるもので、構造化したアセチレンブラックとのナノコンポジット化により電子伝導のパスが構築され、電子伝導性が向上するために、単独系およびコンポジットと比較して膜内の抵抗の減少したものと考えられる。さらにこの電子伝導性の向上は本実施例の導電率測定からも裏付けられる。また、図6にサイクリックボルタモグラムを積分することで還元容量を算出し、これを材料に含まれる活物質量あたりに換算した値を示す。アセチレンブラックと単なるコンポジットした場合においては、DAAQ単独系と比較してわずかな向上がみられるがほぼ同等の値を示すといってよい。一方ナノコンポジットした場合においては約17倍もの容量の向上がみられ、これは構造化した炭素上にDAAQオリゴマーを薄膜化したことによるイオン拡散性、電子伝導性の向上などの効果によるものと考えられる。

#### 【0050】実施例1～3のまとめ

本実施例では有機レドックス材料として、 $\pi$ - $\pi$ スタッキング構造を有していることから、レドックス反応に伴う構造変化が小さく10万回以上の高いサイクル特性を示す1,5-ジアミノアントラキノン(DAAQ)に注目した。このDAAQはキノン/ハイドロキノンおよび $\pi$ 共役系のドープ/脱ドープという2つのレドックス種を有しており、1ユニットあたりの反応電子数が3電子と多いことから241Ah/kgという高い容量密度を有しているが、その利用率の向上が大きな課題である。そこでDAAQオリゴマーを高い電子伝導性を有し、かつ数珠状のストラクチャーが高度に発達しているアセチレンブラック上に薄膜化させたナノビーズを作製し、キャラクタリゼーションと電気化学的挙動の評価をおこなった。実施例1では、超音波化学重合によりナノビーズの作製を行った。まず、

支持塩であるテトラエチルアンモニウムと有機酸であるトリフルオロ酢酸を含むプロピレンカーボネート溶媒中にアセチレンブラックを超音波照射により物理的に分散させた。この溶液の電位および粒径測定により化学的に分散安定で、かつアセチレンブラックのストラクチャーの平均径が最小値となるような条件を検討し、トリフルオロ酢酸濃度が0.5Mであることを確認した。このような条件のもとで、さらに反応速度をコントロールするため、モノマー濃度を通常のポリアニリン化学重合時の0.1倍と比較的薄い0.01Mとし、かつ氷冷し、そこに超音波を照射して物理的にも分散状態を維持しつづけた。このような重合溶液に酸化剤であるペルオキソ二硫酸アンモニウムを滴下した。このとき、電位測定よりアセチレンブラック表面の電位が正で、かつ絶対値が最大となるようコントロールしてあることが確認されており、このアセチレンブラック表面に酸化剤が静電的な力により吸着することによって、選択的な反応場の構築が可能であると考えられる。このような不均一場でモノマーが酸化され、ラジカルカチオンが生成し、そのカッティングによりDAAQがオリゴマー化して目的物であるアセチレンブラック/DAAQナノビーズが作製できたと考えられる。実施例2では実施例1で作製したナノビーズと、同様な超音波化学重合によって作製したDAAQオリゴマー単独系のキャラクタリゼーションをおこない、両者を比較した。まず、TEM像からはナノビーズがアセチレンブラックと同様なストラクチャー構造を有していることを確認した。それに対してDAAQ単独系が短冊状であり明らかに両者の形状が異なっていた。そこで次に核の表面を詳しく検討するためUV-vis.分光法により電子状態を検討した。ナノビーズが電気活性であり、かつDAAQ単独系と同様な電子状態で、658nmにポーラロン、519nmにキノン部位の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に帰属されるピークが出現した。次にFT-IR分光法により一次構造を確認した。その結果ナノビーズとDAAQ単独系とで同様の一次構造を有しており、DAAQオリゴマーに帰属されるピークの出現を確認した。さらにXRD測定をおこない、ナノビーズ、DAAQ単独系の両者において約8 Åの結晶構造が確認され、どちらも $\pi$ - $\pi$ スタッキング構造を有していることを確認した。以上3つのキャラクタリゼーションにより核であるアセチレンブラック表面上にDAAQオリゴマーが被覆していると考えた。ここでさらに、被覆しているDAAQオリゴマーの重量を検討するためTGをもちいて検討した結果DAAQオリゴマー：アセチレンブラックが40:60でこれより算出される平均膜厚が約0.3nmであり、ごく薄く被覆していると示唆された。さらに四探針法により導電率を測定した結果、ナノビーズでは $5 \times 100 S \text{ cm}^{-1}$ 、DAAQ単独系では $1 \times 10^6 S \text{ cm}^{-1}$ 、とアセチレンブラックを骨格としたことで大幅な電子伝導性の向上がみられた。このビーズをNMPに分散させ、カーボンペーパー上にキャストすることによってナノコンポジット電極を作製した。こ

の電極をもちいてサイクリックボルタメトリーによりナノコンポジット膜のレドックス応答を評価し、これもキャラクタリゼーション同様、DAAQ単独系との比較をおこなった。得られたナノコンポジットのCVはDAAQ単独のそれより傾きが小さく、アセチレンブラックの電子バス形成により電子伝導性の向上し、膜内の抵抗の減少した。さらにピークがDAAQ単独系では1対であるのに対し、ナノビーズでは2対出現した。これより電極全体の反応速度の向上が示唆される。よってこの詳しい検討として交流インピーダンス測定をおこなった。サイクリックボルタモグラムにより得られたナノビーズのE0'は500mV、700mVで、この付近でのインピーダンス特性を比較すると、500mVの電荷移動抵抗は超音波化学重合DAAQオリゴマー単独が $14.19\Omega\text{ cm}^{-1}$ であるのに対してナノビーズは $4.334\Omega\text{ cm}^{-1}$ であり、また、700mVのときはそれぞれ、 $0.8514\Omega\text{ cm}^{-1}$ 、 $0.8129\Omega\text{ cm}^{-1}$ で、500mVのイオン拡散抵抗は超音波化学重合DAAQオリゴマー単独が $1038\Omega\text{ cm}^{-1}$ であるのに対してナノビーズは $380.1\Omega\text{ cm}^{-1}$ 、700mVのときはそれぞれ、 $136\Omega\text{ cm}^{-1}$ 、 $28.98\Omega\text{ cm}^{-1}$ であった。このようにナノビーズ化することで電荷移動抵抗およびイオン拡散抵抗の両者の向上がみられた。これは、DAAQオリゴマーをアセチレンブラックという電子伝導性の高いストラクチャー上に薄膜化と、電子伝導のバスが形成されたことによるものと考えられる。また、この系での律速段階はイオン拡散過程であると考えられ、特にこのイオン拡散性の向上により結果としてレドックス容量が増加し、活物質あたりのナノビーズの容量密度が99Ah/kgと、利用率がこれまでの約20%から、41%へと向上した。また、この材料はビーズあたりのDAAQオリゴマーとアセチレンブラックの重量比を変化させることでパワーダensity、エネルギー密度をコントロールできるため、工業的にも応用が期待される材料であると考えられる。

## 【0051】実施例4

酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子の合成

エネルギーナノマテリアルを作製するためにはまず最小構成種であるエネルギーナノビーズの作製が必要不可欠である。そのエネルギーナノビーズを作製するためには核となる酸化ルテニウムを合成しその周りにポリアニリンを非常に薄くナノオーダーで重合する必要がある。そこで、まず、酸化ルテニウムナノ微粒子を合成する。酸化ルテニウムナノ微粒子の様な無機系微粒子の合成には一般的に以下のようなことが言られている。合成法に関しては3種類あり、気相反応、固相反応、液相反応と大別できる。これらのうち汎用性の高い方法は液相反応である。これは高温高圧を必要としない省エネルギーな方法である。そこで本実施例においてもこの液相反応を応用した。液相法において出発物質（以下、溶質）を含有する溶液から粒子が生成する過程は一般的に次のようなものである。

i) 溶質の濃度を溶解度以上にし過飽和状態にする。こ

のとき溶液中で溶質イオンが生成する。

ii) 溶液中の溶質イオン濃度の揺らぎがおき濃度が部分的に高くなりイオンが接近して錯イオンが形成される。

iii) 錯イオンが重合することにより多核錯イオンが形成する。この重合反応は温度、濃度、イオンの種類に依存する。

iv) 多核錯体に溶質イオンがさらに重合、あるいは、多核錯体同士が凝集して胚になる。この過程は可逆的である。

10 v) 上記の段階ivの過程を経てある大きさ以上になった胚は核となる。この過程は不可逆である。

vi) 溶質イオンが核表面に拡散、吸着しある大きさになり一次粒子ができる。

vii) 一次粒子が凝集しイオンの組み替えが起こり結晶化する。

viii) 溶質イオンが核生成に必要な濃度以下になると核生成が止まり、溶質イオン濃度が溶解度へと減少するまで生成した核の成長のみが続く。

【0052】上記の段階vにおいてこの核の最小の大きさ（臨界粒径）は溶質イオンの過飽和度に依存し過飽和度が大きくなる程小さくなる。したがって、微粒子作製のためには溶質イオンを過飽和度以上にすることが必要である。段階vの核生成期が長い場合、先にできた核の方が後にできた核に比べ大きな粒子に成長するため大きな異なる粒子が生成する。これを防いで均一な粒子を作製するためには、核生成期に粒子成長を起こさせない様にすることが必要である。しかし、このようなことは制御が難しいため、核生成速度を速め、なるべく同時に核発生するようにし、その後の結晶成長速度を遅くする必要がある。

【0053】結晶成長速度は、(1)溶質イオンの濃度、(2)溶質イオンの核表面への拡散速度、(3)溶質イオンの核表面への衝突頻度に依存する。したがって、結晶成長速度を遅くするためにはこれらのバラメータの制御、すなわち濃度、反応温度、衝突頻度を低くすることが重要である。さらに溶質イオンが核表面へ衝突し吸着することを防ぐために吸着を妨害する添加剤の使用が可能である。例えば、金属イオンと錯体を形成するアミン、カルボン酸、界面活性剤などを添加すると結晶成長速度が遅くなるが、生成した粒子内にこれらが残存し純粹な粒子が得られないことがある。したがって、本実施例ではこういった添加剤の使用は行っていない。さらに、生成した結晶の凝集を防ぐために、(i)低粒子濃度にする、(ii)反応系を攪拌することが必要である。以下に、酸化ルテニウムナノ微粒子の合成手順、合成時に用いた手段などについて説明する。

【0054】《実験1》すべての操作において水は二次蒸留水を用いた。塩化ルテニウム・n水和物〔和光純薬工業(株)製〕、次亜塩素酸ナトリウム溶液〔和光純薬工業(株)製〕、電子工業用メタノール〔キシダ化学(株)

製)、塩酸〔関東化学(株)製、特級〕を用いた。超音波洗浄器 Sine Sonic 100〔(株)国際電気エルテック〕、温度制御のためにNEO COOL DIP BD22 (Yamato Scientific CO., LTD.)、真空乾燥と焼結のためにVR-320 VACUUM DRYING OVEN (ADVANTEC社製)を用いた。合成手順を以下に述べる(図7)。塩化ルテニウム水溶液を二次蒸留水を用いて所定の濃度に調整し、塩酸を用いてpH2にした。その溶液に次亜塩素酸ナトリウムを加えpHを12以上にした。超音波を照射させながら、還元剤を加えた。生成物を水で洗浄、吸引ろ過し30°Cで真空乾燥し粉体を得た。以上の手順に基づいてRuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>Oの合成を行った。酸化ルテニウム生成時の反応条件(①結晶成長速度を遅くする。②生成物の凝集を抑制する。)の選択によりRuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O微粒子の粒径をコントロールして、よりファインな粒子を合成することとした。これらを達成するために以下のことを行った。段階A-Eのすべての段階において、反応温度をコントロールした。これは、反応温度が低いほど生成物の凝集を抑制することができ、生成物の粒径が若干小さくなるということに加え、ルテニウムを還元するときに反応熱が発生するために常温で反応を行うと反応溶液の温度が約60°C程度まで上昇するのを防ぐためである。実際には、反応槽を氷冷した。ただし、段階Eにおいてルテニウムを還元するときに反応熱が発生したため、その段階では温度は約17°Cになった。還元反応が終了した後には再び、液温は氷冷状態に戻った。段階Aにおいて出発物質となる塩化ルテニウムの濃度を過飽和濃度にした。それは、過飽和濃度を大きく超えた濃度にすると、核生成がある程度起きた後も核生成に必要な錯イオンが生成し、なかなか錯イオン生成が止まる溶解度にならないからである。また、一般的にこの初期濃度が高い程反応液の粘性が大きくなり均一な攪拌ができにくくなるためである。通常、ルテニウム濃度として1~200g/lの範囲で使用されるため、本実施例ではルテニウム濃度を1g/lとした。段階Aにおいて、塩酸を用いて塩化ルテニウムの水和物を水と塩酸を用いて、溶解させルテン酸とした。このときに、水のみを用いて塩化ルテニウムを溶解させると、その結果生成したルテン酸が加水分解してしまうので、塩酸を用いて溶液中の塩素イオンの濃度を高く(pH=2)した。段階Cで反応溶液のpHをコントロールした。一般に反応溶液のpHは弱酸性から強アルカリ性とすることができますが、pHが高いほど生成物の粒径は小さく、また、pHが低すぎると還元剤の還元力が弱くなってしまうので、通常pH7以上で反応を行うのが望ましいとされている。そこで、次亜塩素酸を用いてpH約12にした。段階A-Cにおいてスターラーを用いて攪拌した。攪拌方法については、種々の方法があるが、固体あるいは液体の試薬と液体の溶媒を混合させるためにはスターラーを用いるのが最も簡単で効果が高いので攪拌方法としてこれを選択した。その後の段階においては、

攪拌方法として超音波を用いた。これは、段階Eにおいてルテニウムの還元によって酸化ルテニウム微粒子が生成するが、この時になるべく微粒子の粒径が小さくなるために生成した酸化ルテニウム微粒子が凝集することを防ぐ必要があるからである。段階Eにおいて、まず、還元剤の選択、濃度のコントロール、添加速度のコントロールを行った。還元剤はなるべく弱い還元能を有するものを選択した。還元剤としては、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノン、メタノール、アミルアルコール、ベンジルアルコール、メトキシエタノール、エタノールなどが金属酸化物の超微粒子の合成には用いられているがその中でも、比較的弱い還元能を有するメタノールを用いた。一般的に還元剤の濃度に関しては還元剤の濃度が高いほど生成物の粒径は小さいがあまり高くしてもその効果は小さく、また、コスト面からも不利なので還元剤は当量以上でかつ1~50モル等量で使用される。また、還元剤の添加速度は、一般的に速いほど生成物の粒径は小さくなるがあまり速くしてもその効果は小さく、また、遅いと反応時間が長くなる。そこで、還元剤10molを添加速度300ml/sで加えた。以上のようにして、作製した酸化ルテニウム微粒子の沈殿物を水で洗浄ろ過し、30°Cで真空乾燥した。その結果、酸化ルテニウム微粒子の粉体を得た。このようにして合成した酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子を真空下においてアニーリングした。温度は150°Cと400°Cである。時間は約12時間である。

#### 【0055】酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子のキャラクタリゼーション

実験1で合成した酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子の表面電位、分散性をゼータ電位計を用いて、表面形態、粒径を透過電子顕微鏡(TEM)を用いて、水和水量を熱重量測定装置(TGA)を用いて、結晶構造をX線回折装置(XRD)を用いて、電気化学的挙動をサイクリックボルタメトリを用いて詳細に検討した。

《実験2》キャラクタリゼーションの対象とした試料を以下に列挙する。

- i) 実験1で合成し、アニーリングを施していない酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子。以下ではRuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O(30°C)とする。
- ii) 実験1で合成し、所定の温度(150°C、400°C)でアニーリングした酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子。以下ではRuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O(150°C)、RuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O(400°C)とする。
- iii) 比較対象としてRuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O〔小島化学薬品(株)製〕n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム〔和光純薬工業(株)製〕、濃硫酸〔関東化学(株)、特級〕、硫酸ナトリウム〔関東化学(株)〕、水酸化ナトリウム〔関東化学(株)〕はそのまま用いた。表面電位(ζ電位)、粒径測定にはレーザーζ電位計ELS-8000〔大塚電子(株)〕を用いた。すべての操作において水は二次蒸留水

を用いた。TEMは日立電子顕微鏡H-700Hを用いた。電子顕微鏡で撮影したフィルムの現像には、コピナールミニコピーフィルム用現像液(Fuji Film)、Fujifix黑白フィルム印画紙用酸性硬膜定着剤(Fuji Film)を蒸留水に溶解させ所定の容量にして使用した。TGAはTG/DTA20(セイコー電子工業製)を用いた。試料台としては100°C以上までの高温度に耐えられる白金パン(セイコー電子工業製)を用いた。電気化学測定のために、酸化ルテニウム水和物を以下の手順で電極化した。酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子をアニリンモノマーを0.1M含んだ4M硫酸溶液中に分散させ掃引電解重合によりポリアニリンをバインダーとして電極上に固定した(図8)。このときの掃引速度を400mV/sという非常に速い速度にし、また、掃引電位範囲を0~1.0V vs. Ag/AgClと通常のポリアニリンを得るための電位範囲より狭くし、ポリアニリンが非常に薄く、質量的にも非常に軽くなるような条件を選択した。アニリン試薬特級(関東化学(株))はそのまま用いた。膜の電解重合にはクーロンメータ COLUMETER/AMPERE HOUR METER 3320(TOHO TECHNICAL RESEARCH)、ポテンショスタットPOLARIZATION UNIT PS-07(TOHO TECHNICAL RESEARCH)を用いた。赤外分光(FT-IR)測定においてはパーキン・エルマー社製System 2000を用いた。光源は中赤外、検出器はDTGSを用いた。紫外~可視スペクトル測定には、島津製作所のMulti Spec-1500、測定の制御にはCOMPAQ DESKPROを用いた。作用電極はptQCM(Quartz crystal microbalance)電極、参照電極はAg/AgCl、対極は白金巻線を用いた。

【0056】《結果と考察》酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子の界面動電電位(ζ電位)、分散性酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子[RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、[小島化学薬品(株)製]、RuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O(150°C)]の表面電位(ゼータ電位)(図9)を測定し、その微粒子の分散性を検討した。測定溶液としては硫酸と水酸化ナトリウム、硫酸ナトリウムを用いてpHの値を2~12まで変化させた水溶液に分散剤としてn-ドデシルベンゼンスルホ\*

$$V_a = -\left(\frac{A}{6}\right) \left[ \frac{2a^2}{(r^2 - 4a^2)} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln\left(\frac{(r^2 - 4a^2)}{r^2}\right) \right]$$

ここで、AはHamaker定数である。上記の2つのポテンシャルの他にボーン反発ポテンシャルV<sub>B</sub>がある。これは2つの粒子が近づいて互いの電子雲が重なった場合に発生する強い相互作用力のことである。したがって、全粒子間に働く全ポテンシャルは式V<sub>r</sub>=V<sub>R</sub>+V<sub>A</sub>+V<sub>B</sub>で与えられる。このことから、ζ電位の絶対値が小さくなるほど系は不安定となり凝集し、逆に絶対値が大きくなるほど系は安定となり分散状態になる。さらに、一般に界面活性剤の添加によっても系はさらに安定化することが知られている。例えばこの実験で試料として用いている金属酸化物は水溶液中ではその表面に吸着した水分が金属と酸素の結合を解離させ、金属-OH結合を生成

\*ン酸ナトリウムを濃度10mMに調製した溶液を用いた。RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O[小島化学薬品(株)製]に関してはゼータ電位が測定した全pH領域において-20mV以上であった。さらに、pH=0までグラフを外挿したところ、外挿した領域においても-20mVであった。(図10) RuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O(150°C)においても同様の傾向を示し、全pH領域において-20mV以上であった。(図11) 一般にζ電位はその絶対値が20mV以上であるときに分散性が高いと言われている。これは液相中における微粒子に働く力がζ電位の関数であるということからわかる。液相中における微粒子に働く主要な力はファン・デル・ワールス引力と粒子の表面電荷に起因する静電斥力の様な静力学的相互作用力である。これらの2つの力のバランスによってコロイド分散系の安定性が決定される。これを議論する理論がDLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理論である。通常、同径二粒子に対する静力学的相互作用はポテンシャルVを用いて議論される。このポテンシャルVは相互作用力Fと次式で関係付けられる。

【数1】

$$F = -\frac{dV}{dr}$$

帶電した2つの粒子が互いの電気二重層が重なりあうところまで接近すると粒子間には静電反発力が生じる。半径aの球形2粒子間の静電反発ポテンシャルV<sub>R</sub>は表面電位すなわちζ電位が数十mV以下であれば次式で表される。

【数2】

$$V_R = \pm 2\pi\epsilon a\phi_0^2 \ln[1 \pm \exp(-\kappa(r-2a))]$$

ここで $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ 、 $\epsilon_r$ は比誘電率、 $\epsilon_0$ は真空誘電率、 $\phi_0$ は表面電位、 $\kappa$ は電解質濃度の尺度である。ファン・デル・ワールスボテンシャルV<sub>A</sub>については以下の式で表される。

【数3】

$$V_A = -\left(\frac{A}{6}\right) \left[ \frac{2a^2}{(r^2 - 4a^2)} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln\left(\frac{(r^2 - 4a^2)}{r^2}\right) \right]$$

し、表面全体が水酸基で覆われていると考えられている。したがって、表面はその水酸基の存在により親水性であると考えられる。このように表面が親水性である場合、界面活性剤を添加すると親水基が金属酸化物表面に吸着し、表面が疎水性となるために系は不安定となる。これにさらに界面活性剤を添加すると2分子層が形成され表面は親水性になり系は再び分散安定化状態になる。界面活性剤で安定化された粒子は電荷のみで安定化された粒子より吸着層の立体障害のため、より分散安定化状態であるということがわかっている。したがって、両酸化ルテニウム(RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O[小島化学薬品(株)製]、RuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O(150°C)はともにこの組成の溶液

中で非常に分散安定状態にあると考えられる。通常、金属酸化物はpHを酸性側からアルカリ性側に変化させたときに表面電位がゼロになる点（等電点）が存在するといわれている。しかし、この系のようにアニオン性の界面活性剤が微粒子の周りに吸着し、2分子層を形成していると考えられる場合はゼータ電位の測定方法（図12）からトータルの表面電位はアニオン性の界面活性剤が吸着することによってマイナスになる傾向にあると考えられる。つぎに、分散安定性について、 $\zeta$ 電位測定を行った溶液と同じ組成のpH=0.8の溶液を用いて、検討した。実験方法を以下に述べる。まず測定前に酸化ルテニウム水和物を含有している溶液に超音波を照射して分散状態にしたあと超音波照射を止めその後の経過時間に伴う粒径変化を測定した。その結果、 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製]に関しては、超音波照射を止めた直後の粒径は約255nmであった。5分後には約269nm、10分後には約282nm、25分後には約302nmであった（図13）。粒度分布測定からも時間の経過とともに粒度分布が粒径の大きいほうへと移行していることが観察された（図14）。超音波照射を止めてから30分後以降はほぼ一定の粒径であることが観察された。 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (150°C)に関しては、超音波照射を止めて5分後には約375nm、9分後には約380nm、16分後には約390nm、21分後には約400nmであった（図15）。 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製]、 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (150°C)共に時間経過とともに粒径の増加が観察された。このことから酸化ルテニウムナノ微粒子は超音波照射を行っている間は凝集せずに物理的に行っている間は凝集せずに物理的に分散安定状態にあるが超音波照射を止めるとすぐに凝集が始まっているということが示唆された。この凝集減少は固液界面におけるその界面エネルギー（表面張力や表面自由エネルギー）が高く系が不安定であるためにその界面を少しでも少なくしようとして粒子どうしが凝集するという一般的な現象である。

【0057】酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子の表面形態、粒径次に $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製]、 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (30°C)、 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (150°C)の分散状態と粒径をTEM像から観察した。その結果、 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製]は一次粒子が約50nmであり、その一次粒子が凝集して約266nmになっていることがTEMから確認された。 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (30°C)は一次粒子が約20~30nmであり、その一次粒子が凝集して約100nmになっていることが確認された。これは上記の製法に基づいて作製したために、試薬レベルのものよりも相対的にファインな粒子が合成できたのではないかと考えられる。 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (30°C)を150°Cでアニーリングした $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (150°C)は一次粒子がアニーリングする前と比較して5nm程度粒径が増加し、約25~35nmであり、その一次粒子が凝集して約100nmになっていることが確認された。

【0058】酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子の水和水量、結晶構造と電気化学的変動 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (150°C)をリニアスイープボルタンメトリーによって酸化側1.1Vから、還元側-0.1Vへと100mV/sで掃引された。その結果、0.958V vs. Ag/AgClにルテニウムの4価から3価、0.457V vs. Ag/AgClに3価から2価への還元に帰属させるピークが出現した。このことから、作製した酸化ルテニウムは4価であることが確認された（図16）。次に作製した酸化ルテニウムをさまざまな温度で真空中でアニーリングした時の水和水の数について、TGAを用いて詳細に検討した。実験条件は30~450°Cまで10°C/sの速度で窒素下で昇温させた。 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  の水和の程度xは以下の式を用いて算出した。

$$\text{重量減少量}/\% = x \times (\text{H}_2\text{O} \text{の分子量}) / [x \times (\text{H}_2\text{O} \text{の分子量}) + (\text{RuO}_2 \text{の分子量})]$$

以下の結果を得た（図17）。

1. 作製したままの状態でアニーリングしていない酸化ルテニウム [ $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (30°C)] は450°Cまで昇温した結果18.01%重量が減少した。したがって、上式より1.6水和物。
2. 150°Cでアニーリングした場合 [ $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (150°C)] は、450°Cまで昇温した結果14.33%重量が減少した。したがって、上式より1.2水和物。
3. 400°Cの場合 [ $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (400°C)] は、0水和物。

次に作製した酸化ルテニウムをさまざまな温度で真空中でアニーリングした時の出現容量について、サイクリックボルタンメトリーを用いて詳細に検討した。（図18）

1. 作製したままの状態でアニーリングしていない $\text{RuO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$  (30°C) は41Ah/kg
2. 150°Cでアニーリングした $\text{RuO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  (150°C) は104Ah/kg
3. 400°Cでアニーリングした $\text{RuO}_2 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$  (400°C) は18Ah/kg

出現する容量と水和水の数、結晶構造との関係が一般的に知られているので、結晶構造をXRDを用いて詳細に検討し、TGAから得られた水和水の数と出現した容量との関係を検討した。実験は走査範囲25~65°、スキャンスビード2°/minで行った。

1.  $\text{RuO}_2 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$  (30°C) の場合には、XRD測定からアモルファスな構造を有していることが確認された。そのような構造をとるために、イオン拡散が非常に速いが、電荷移動抵抗が大きいことが示唆される。
2. 400°Cでアニーリングした $\text{RuO}_2 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$  (400°C) は、XRD測定から非常に結晶性が高いことが確認された。このような構造をとるために、電荷移動が非常に速く、イオン拡散は非常に遅く律速であることが示唆される。したがって、1. と2. どちらの場合も、容量は律速段階によって再現されたため出現容量が相対的に少なかったと考えられる。

3. それに対し、150°CでアニーリングしたRuO<sub>2</sub>·1.2H<sub>2</sub>O (150°C) は、XRD測定からアモルファスであることが確認された。したがって、電荷移動抵抗とイオン拡散抵抗のバランスがとれていると考えられた。このような場合は、大きな容量が発現することが確認された。

#### 【0059】実施例5

##### エネルギー ナノビーズの作製

実施例4より作製したRuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>Oは as grown の状態ではRuO<sub>2</sub>·1.6H<sub>2</sub>Oで41Ah/kgの容量を出現した。この出現する容量の最適化を図るために種々の温度でアニーリングしRuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>Oの結晶性を変化させることによって、RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>Oの電子伝導性とイオン拡散性のバランスをコントロールした。その結果、150°CでアニーリングしたRuO<sub>2</sub>·1.2H<sub>2</sub>O (150°C) は、104Ah/kgという相対的に高い容量を出現した。このRuO<sub>2</sub>·1.2H<sub>2</sub>O (150°C) は一次粒子が25~35nmであり、それらが凝集して約100nmの粒径を有する粒子を形成していることがTEMより確認された。そこで、この様な粒径を有するRuO<sub>2</sub>·1.2H<sub>2</sub>O (150°C) を核としその周りに非常に薄くナノオーダーでポリアニリンを重合させることにした。ナノビーズの粒径を小さくすればするほど、ナノビーズを電極化した時の電極の膜厚が薄くなればなるほどパワー密度が向上することが理論的な計算から分かっているので、約100nmの粒径を有するRuO<sub>2</sub>·1.2H<sub>2</sub>O (150°C) の比較対象として相対的に大きい粒径を有するRuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [小島化学薬品(株)製] (一次粒子が20~30nmであり、それらが凝集して約266nmの粒径を有する粒子を形成している) を核としその周りに相対的に厚くナノオーダーのポリアニリンを重合させることにした。ナノビーズの作製にあたって、以下に示すように反応場の構築を行った。

1. 核となるRuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>Oナノ微粒子の周りに選択的にモノマーを存在させる。

2. 生成したナノビーズが凝集しないように作製時に超音波を照射し続ける。

【0060】《実験1》アニリン、n-ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム(以下、SDBS:Sodium-n-dodecylbenzenesulfonate)は実施例4と同様のものを用いた。超音波発生器は実施例3と同じものを用いた。ペルオキソ二硫酸アンモニウム[関東化学(株)]の試薬特級をそのまま用いた。

#### 【0061】《作製手順》

1. 核となる酸化ルテニウムナノ微粒子の分散溶液を調製した。RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [小島化学薬品(株)]、RuO<sub>2</sub>·1.2H<sub>2</sub>O (150°C) 共に界面活性剤であるSDBSを10mM含有し、pH 0.8の溶液において化学的に分散状態にあることが確認されている。この界面活性剤濃度は臨界ミセル濃度(cmc)を越えたものであるので酸化ルテニウムナノ微粒子の周りはSDBSの2分子層が存在すると考えられる。さらに、その分散溶液に超音波をかけたのちの粒

度分布と平均粒径を測定した結果、自然凝集しているということも他の実施例より分かった。そこで、超音波を照射し、物理的にも分散安定状態にした。

2. この分散溶液にアニリンモノマーをシリジンを用いて少量ずつ滴下した。このとき疎水性であるアニリンモノマーは微粒子の周りにあるSDBSの2分子層の間すなわち疎水場に選択的に存在していると考えられる。ここで、ポリアニリンの膜厚をコントロールするために、約100nmの粒径を有するRuO<sub>2</sub>·1.2H<sub>2</sub>O (150°C) に関しては相対的に薄い膜を重合させるために、1μlという相対的に少ない量のアニリンモノマーを加え、一方、約266nmという相対的に大きい粒径を有するRuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [小島化学薬品(株)製] に関しては相対的に厚い膜を重合させるために、100μlという相対的に多い量のアニリンモノマーを加えた。

3. 重合の反応速度を落とし、ポリアニリンがブランチングしにくくするために、氷冷しながら、一般的にアニリンの酸化剤として用いられているペルオキソ二硫酸アンモニウムを滴下した。その結果、酸化ルテニウムナノ微粒子の周りで重合が選択的に起こると考えられる。この間、超音波をかけ続けることによって、作製したナノビーズが凝集せずに、分散状態にあると考えられる。

#### 【0062】ナノコンポジットのキャラクタリゼーション

作製したRuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O/PAnナノコンポジットの電子構造をUV-vis分光法、一次構造をFT-IR分光法、分散性、表面形態、粒径を透過電子顕微鏡(TEM)、重量比を熱重量測定装置(TGA)を用いて詳細に検討した。

《実験2》赤外分光(FT-IR)測定はバーキン・エルマー社製System2000を用いた。光源は中赤外、検出器はDTGSを用いた。紫外、可視スペクトル測定は、島津製作所のMulti Spec-1500、測定の制御にはCOMPAQ DESKPROを用いた。TEM、TGAは実施例3と同じものを用いた。

《結果と考察》RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [小島化学薬品(株)製] / PAnナノコンポジットの電子構造をUV-vis分光法を用いて、検討した。750nm付近にポーラロンに帰属されるピークが観察され、電気活性であることが示唆された(図19)。同条件で重合したポリアニリンは735nm付近にポーラロンに帰属されるピークが観察された。RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O単独系ではポーラロンに帰属されるピークが観察されなかった。

《RuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O/PAnナノコンポジットの一次構造》RuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [小島化学薬品(株)製] / PAnナノコンポジットの一次構造をFT-IR分光法から検討したところ、1220cm<sup>-1</sup>付近にエメラルジン塩基、1300cm<sup>-1</sup>付近にPh-N、1480cm<sup>-1</sup>付近にベンゼノイド構造、1560cm<sup>-1</sup>付近にキノイド構造に帰属されるピークが出現した。これらのピークは同条件で重合したポリアニリン、ポリアニリンとRuO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>Oを機械的に混ぜただけの試料から得られたピークと比較して大きな変化はなかった。以上の結果から、

ナノコンポジットは次の様な構造を含んでいることが示唆された(図20)。

《 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{PAn}$ ナノビーズの分散性、表面形態、粒径》 TEM像から作製した  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{PAn}$  ナノビーズは非常に分散していることが観察された。 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製]を用いて作製したエネルギー ナノビーズは粒径約300nmの酸化ルテニウムナノ微粒子の周りに厚さ約33nmのポリアニリンが重合していることが観察された。このことから、上記の合成手法を用いることにより、相対的に膜厚の厚いナノビーズが作製できたと考えられる。一方、 $\text{RuO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  (150°C)を用いて作製したエネルギー ナノビーズは約100nmの酸化ルテニウムナノ微粒子の周りに厚さ約12nmのポリアニリンが重合していることが観察された。このことから、上記の合成手法を用いることにより、相対的に膜厚の薄いナノビーズが作製できたと考えられる。

《 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{PAn}$ ナノコンポジットの重量比》 粒径約300nmの  $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製] ナノ微粒子の周りに厚さ約33nmのポリアニリンが重合していることが観察された  $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株) 製] /  $\text{PAn}$  ナノコンポジット、粒径約100nmの  $\text{RuO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  (150°C) ナノ微粒子の周りに厚さ約12nmのポリアニリンが重合していることが観察された  $\text{RuO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  (150°C) /  $\text{PAn}$  ナノコンポジットの重量比をTGAから検討した。実験条件は30~600°Cまで10°C/sで昇温させた。その結果、 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製] /  $\text{PAn}$  ナノコンポジットに関しては600°Cまで昇温させたときの重量変化は93.82%であった。これは、核として用いた  $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製] の水和水の量を含んだ値である。したがって、実際に、ポリアニリンによって減少した重量は78.77%であった。以上のことから、 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製] と  $\text{PAn}$ との重量の比は2.385:78.77となり、このことから、約3:97の重量比であると考えた。さらに、 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製] の密度を2.4gcm<sup>-3</sup>、 $\text{PAn}$ の密度を1.0gcm<sup>-3</sup>と仮定して、計算するとこのナノコンポジットの密度は1.042gcm<sup>-3</sup>と算出された(図21)。一方、 $\text{RuO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  (150°C) /  $\text{PAn}$  ナノコンポジットに関しては600°Cまで昇温させたときの重量変化は28.40%であった。これは、核として用いた  $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製] の水和水の量を含んだ値である。したがって、実際に、ポリアニリンによって減少した重量は14.07%であった。以上のことから、 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製] と  $\text{PAn}$ との重量の比は67.97:14.07となり、このことから、約82.8:17.2の重量比であると考えた。さらに、 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製] の密度を2.4gcm<sup>-3</sup>、 $\text{PAn}$ の密度を1.0gcm<sup>-3</sup>と仮定して、計算するとこのナノコンポジットの密度は2.15gcm<sup>-3</sup>と算出された(図22)。

【0063】《酸性水溶液中におけるナノコンポジット

膜の電気化学的挙動の検討》超音波化学重合法によって粒径の異なる2種類のエネルギー ナノビーズを作製した。2種類のナノビーズのキャラクタリゼーションを行った結果、核である酸化ルテニウム・n水和物とその周りに重合したポリアニリンの膜厚に関して以下のことが確認できた。

1. 粒径が300nmの  $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株) 製] の周りに膜厚が33nmのポリアニリンが重合した状態のエネルギー ナノビーズ(1)
- 10 2. 粒径が100nmの  $\text{RuO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$  の周りに膜厚が12nmのポリアニリンが重合した状態のエネルギー ナノビーズ(2) これら2種類のエネルギー ナノビーズを電極上に前記実施例と同様に掃引電解重合によりポリアニリンをバインダーとして用いて固定しナノコンポジット膜を作製し、その電気化学的挙動を検討し、電気化学キャバシタ電極材料としての可能性を検討した。
- 20 《実験》硫酸、アニリンモノマーは他の実施例と同様の物を用いた。電極化も他の実施例と同様に行った。 《結果と考察》エネルギー ナノビーズ(1)とその核として用いた  $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株)製] の4M硫酸中におけるサイクリックボルタモグラムを示す(図23)。エネルギー ナノビーズ(1)のサイクリックボルタモグラムから0.2~0.3Vにポリアニリンの第1レドックス、0.5~0.7Vに第2レドックス対に対応するピークが出現した。第一酸化還元ピークにおけるピークセバレーションは0.089Vであり、式量酸化還元電位は0.25V vs. Ag/AgClであった。QCM電極を用いた質量測定から、電極上には1.928μgのナノコンポジット膜が生成していることが確認された。したがって、41.6Ah/Kgという還元容量が算出できた。これはポリアニリンから得られる容量密度8.61Ah/Kgと比較して4倍であった。他の実施例から電極密度は約1.04gcm<sup>-3</sup>であるので、体積あたりでは43.3Ah/1である。サイクリックボルタモグラムから得られた微分容量は211~365F g-1、220~380F/1であった。これは核として用いた、 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [小島化学薬品(株) 製] の容量密度(13.4Ah Kg -1、33.2Ah/1) (微分容量=90F g-1、216F/1) の約3倍の値であった。同条件で掃引電解重合したポリアニリン膜の4M硫酸中におけるサイクリックボルタモグラムを示す(図24)。このサイクリックボルタモグラムからポリアニリンの第一酸化還元ピークにおけるピークセバレーションは△E=0.125Vであった。これに対し、エネルギー ナノビーズ(1)から得られた第一酸化還元ピークにおけるピークセバレーションは△E=0.089Vであった。したがって、ナノコンポジット(1)のほうがピークセバレーションの値が減少していた。これは  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{PAn}$ との界面での電極触媒作用によって、電子移動速度が向上し、それにともないプロトン交換速度も向上したことによるのではないかと考えられる。さらに、掃引速度を5mV/s~300V/sまで増加させたときのエネルギー ナノビーズ(1)とその核である  $\text{RuO}_2 \cdot 2$

$H_2O$ の出現容量を示す(図25)。エネルギービーズ(1)は5mV/sにおいて68Ah/Kgという初期容量を出現していた。一方、その核である $RuO_2 \cdot 2H_2O$ については32Ah/Kgという初期容量を出現していた。初期容量の50%の容量を示したときのスキャンレートはそれぞれエネルギービーズ(1)については約400mV/sであり、その核である $RuO_2 \cdot 2H_2O$ については約20mV/sであった。このことから、エネルギービーズ(1)の方がスキャンレートに対する容量の保持率が高く、酸化ルテニウムとポリアニリンの界面での相互作用による電極反応速度の向上が示唆された。次に、核となる酸化ルテニウムの粒径の微粒子化を行いエネルギービーズ(1)の約3分の1の粒径である100nmにし、周りに重合したポリアニリンも反応場を制御することにより約半分の12nmとしたエネルギービーズ(2)とその核として用いた $RuO_2 \cdot 1.2H_2O$ 〔小島化学薬品(株)製〕の4M硫酸中におけるサイクリックボルタモグラムを示す(図26)。サイクリックボルタモグラムから0.2~0.3Vにポリアニリンの第1レドックス、0.5~0.7Vに第2レドックス対に対応するピークが出現した。第一酸化還元ピークにおけるピークセバレーションは0.097Vであり、式量酸化還元電位は0.26V vs. A g/AgClであった。これは、QCM電極を用いた質量測定から、電極上には2.711μgのナノコンポジット膜が生成していることが分かった。したがって、92Ah/Kgという還元容量を出現した。これはポリアニリンから得られる容量密度8.61Ah/Kgと比較して約11倍であった。他の実験から電極密度は約2.16gcm<sup>-3</sup>と算出されたので、体積あたりでは199Ah/lと算出された。サイクリックボルタモグラムから得られた微分容量は509~743Fg<sup>-1</sup>、1100~1604F/lであった。これは核として用いた、 $RuO_2 \cdot 1.2H_2O$ の容量密度(78Ah/Kg、189Ah/l)(微分容量=576F g<sup>-1</sup>、1382F/l)の約1.2倍の値だった。同条件で掃引電解重合したポリアニリン膜の4M硫酸中におけるサイクリックボルタモグラムとの比較を行った。ポリアニリンの第一酸化還元ピークにおけるピークセバレーションは△E=0.125Vであった。これに対し、エネルギービーズ(2)から得られた第一酸化還元ピークにおけるピークセバレーションは△E=0.098Vであった。したがって、ナノコンポジット(2)のほうがピークセバレーションの値が減少していた。これは $RuO_2 \cdot nH_2O$ とPAnとの界面での電極触媒作用によって、電子移動速度が向上し、それにともないプロトン交換速度も向上したことによるのではないかと考えられる。掃引速度を50mV/s~20V/sまで増加させたときのエネルギービーズ(2)とその核である $RuO_2 \cdot 1.2H_2O$ の出現容量を示す(図27)。エネルギービーズ(2)は50mV/sにおいて95Ah/Kgという初期容量を出現していた。一方、その核である $RuO_2 \cdot 1.2H_2O$ については83.5Ah/Kgという初期容量を出現していた。初期容量の50%の容量を示したときのスキャンレートはそれぞれエネルギービーズ(2)については約20V/sであり、

その核である $RuO_2 \cdot 1.2H_2O$ については約0.7V/sであった。このことから、エネルギービーズ(2)の方がスキャンレートに対する容量の保持率が高く、酸化ルテニウムとポリアニリンの界面での相互作用による電極反応速度の向上が示唆された。コンポジット(1)と(2)について、初期容量の50%の容量を出現したときのスキャンレートを比較すると、(1)に関しては0.4V/sであり、(2)については約20V/sであった。これらの核として用いた $RuO_2 \cdot nH_2O$ の容量が50%になった時のスキャンレートはそれぞれ約(1)は0.02V/s、(2)は約0.7V/sであった。そのため、コンポジット(1)の容量保持率が(2)よりも低いのは、核となる $RuO_2 \cdot nH_2O$ に依存しているからだと考えることができる。しかし、コンポジット材料として考えた場合は、コンポジット(1)の方がコンポジット(2)よりも容量保持率が高いと言えるのではないかだろうか。これは核となる酸化ルテニウムの粒径が小さくなつたために以下の効果が発現したためではないかと考えられる。

1. 電飾触媒効果の発現する界面の面積が粒径を小さくすることによって、相対的に広くなり、その結果、電極反応速度が向上する部分が相対的に多くなった。それと同時にプロトン交換速度も向上したと考えられる。その結果、導電性高分子単独では律速段階であるといわれているレドックス反応速度とイオン拡散速度の向上が示唆された。

2. さらに、エネルギービーズ(2)の方が薄くポリアニリンが重合したために、より厚い膜であるエネルギービーズ(1)よりもイオン拡散速度が向上したのではないかと考えられる(図28)。また、粒径100nmの酸化ルテニウムを核としたナノコンポジット膜は、5000サイクル後、64Ah/Kgと初期容量の70%という高い容量出現率を保った(図29)。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)アセチレンブラック分散溶液における電位のプロトン濃度依存性を示す。

(b)に溶媒中における、アセチレンブラックの平均粒径のプロトン濃度依存性を示す。

【図2】アセチレンブラックの代表的な表面官能基を示す図面である。

【図3】0.1M TEAP、0.5M  $CF_3COOH$ を含むプロピレンカーボネート溶液中におけるアセチレンブラックの粒径の経時変化を示す図面である。

【図4】アセチレンブラック/DAAQナノビーズの透過型顕微鏡(TEM)により観察した像を示す写真である。

【図5】(c)に硫酸水溶液中でのアセチレンブラック/DAAQナノビーズをもちいて作製したナノコンポジット系電極の電位範囲-0.1~1.1V vs. Ag/AgCl、掃引速度10mV/sでのサイクリックボルタモグラムを示す。比較として(a)にDAAQ単独系、(b)にアセチレンブラックとDAAQ単独系を機械的に混合したコンポジット系、(d)にアセチ

50

レンブラック単独系電極のサイクリックボルタモグラムを示した。

【図6】サイクリックボルタモグラムを積分することで還元容量を算出し、これを材料に含まれる活物質量あたりに換算した値を示す図面である。

【図7】酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子の合成手順を示す図面である。

【図8】酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子をアニリンモノマーを0.1M含んだ4M硫酸溶液中に分散させ掃引電解重合によりポリアニリンをバインダーとして電極上に固定する方法を説明する図面である。

【図9】酸化ルテニウム水和物ナノ微粒子の表面電位(ゼータ電位)を説明する図面である。

【図10】 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 〔小島化学薬品(株)製〕の10mM SDBS水溶液中でのゼータ電位を示す図面である。

【図11】 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (30°C)10mM SDBS水溶液中のゼータ電位を示す図面である。

【図12】金属酸化物表面のゼータ電位の測定方法を説明する図面である。

【図13】 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 〔小島化学薬品(株)製〕の10mM SDBS水溶液(pH=0.8)に超音波を照射して分散状態にしたあと超音波照射を止めその後の経過時間に伴う粒径変化を示す図面である。

【図14】 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 〔小島化学薬品(株)製〕の10mM SDBS水溶液(pH=0.8)の粒度分布を示す図面である。

【図15】 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (150°C)の10mM SDBS水溶液(pH=0.8)の粒度分布を示す図面である。

【図16】 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (30°C)をリニアスイープボルダンメトリーによって酸化側1.1Vから、還元側-0.1Vへと100mV/sで掃引した結果を示す図面である。

【図17】酸化ルテニウムをさまざまな温度で真空中でアニーリングした時の水和水の数について説明する図面である。

【図18】酸化ルテニウムをさまざまな温度で真空中でアニーリングした時の出現容量について説明する図面である。

【図19】 $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 〔小島化学薬品(株)製〕/PAnナノコンポジットの電子構造を示すUV-vis分光スペクトルである。

【図20】FT-IR分光スペクトルからの $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 〔小島化学薬品(株)製〕/PAnナノコンポジットの一次構造を示す図面である。

【図21】 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /PAnナノコンポジットの重量比について説明する図面である。

【図22】 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /PAnナノコンポジットの密度について説明する図面である。

【図23】エネルギービーズ(1)とその核として用いた

$\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 〔小島化学薬品(株)製〕の4M硫酸中におけるサイクリックボルタモグラムを示す図面である。

【図24】図23と同条件で掃引電解重合したポリアニリン膜の4M硫酸中におけるサイクリックボルタモグラムを示す図面である。

【図25】掃引速度を5mV/s～300V/sまで増加させたときのエネルギービーズ(1)とその核である $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の出現容量を示す図面である。

【図26】エネルギービーズ(2)とその核として用いた $\text{RuO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ 〔小島化学薬品(株)製〕の4M硫酸中におけるサイクリックボルタモグラムを示す図面である。

【図27】掃引速度を50mV/s～20V/sまで増加させたときのエネルギービーズ(2)とその核である $\text{RuO}_2 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ の出現容量を示す図面である。

【図28】エネルギービーズ(2)の方が薄くポリアニリンが重合したために、より厚い膜であるエネルギービーズ(1)よりもイオン拡散速度が向上したことを示す図面である。

【図29】粒径100nmの酸化ルテニウムを核としたナノコンポジット膜は、5000サイクル後、64Ah/Kgと初期容量の70%という高い容量出現率を保つことを示す図面である。

【図30】アセチレンブラック(AB)の一次粒子が数珠状に連なった、鎖状ストラクチャーを示す図面である。

【図31】有機レッドクス物質の理論容量密度を示す図面である。

【図32】 $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とポリアニリン(ANh)が同様のエネルギー準位で酸化還元を行う材料であることを示す図面である。

【図33】 $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とANhのレッドクス反応を説明する図面である。

【図34】エネルギービーズの電極触媒効果を説明する図面である。

【図35】エネルギービーズの粒径と拡散速度の関係を説明する図面である。

【図36】 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ とANhのエネルギーナノコンポジットを表す図面である。

【図37】エネルギーナノビーズのサイズを説明する図面である。

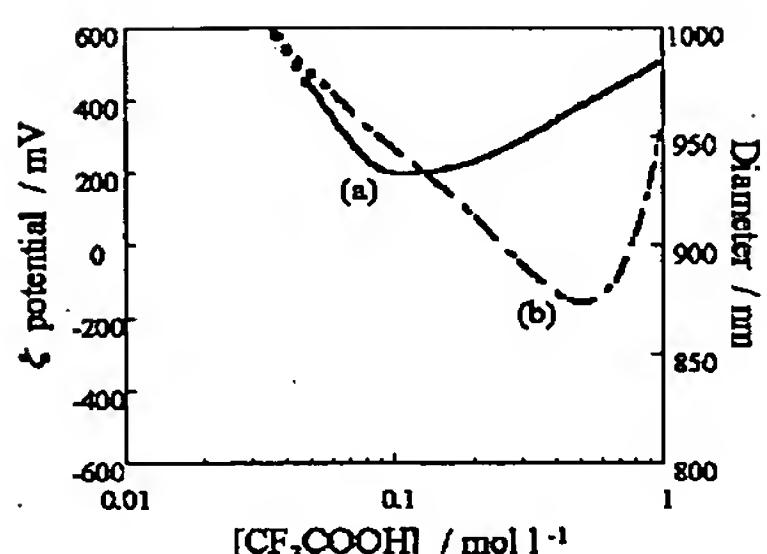
【図38】エネルギーナノビーズのエネルギー密度とパワー密度の理論計算を説明する図面である。

【図39】エネルギーナノビーズの容量密度とエネルギー・パワー密度の計算を説明する図面である。

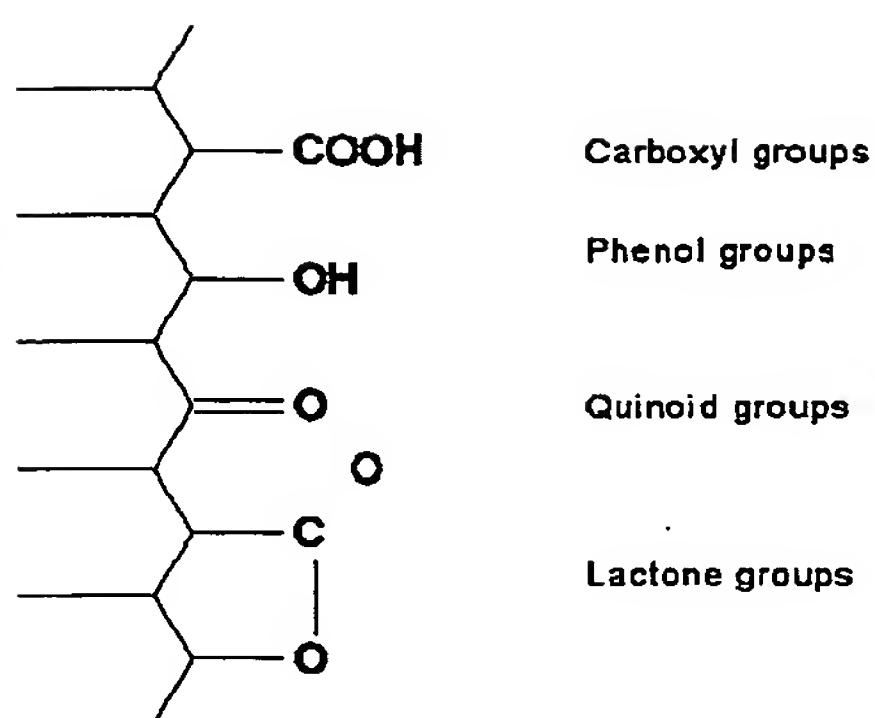
【図40】エネルギーナノビーズの容量密度とエネルギーとパワーの計算を説明する図面である。

【図41】エネルギーナノビーズのエネルギー密度とパワー密度の理論計算を説明する図面である。

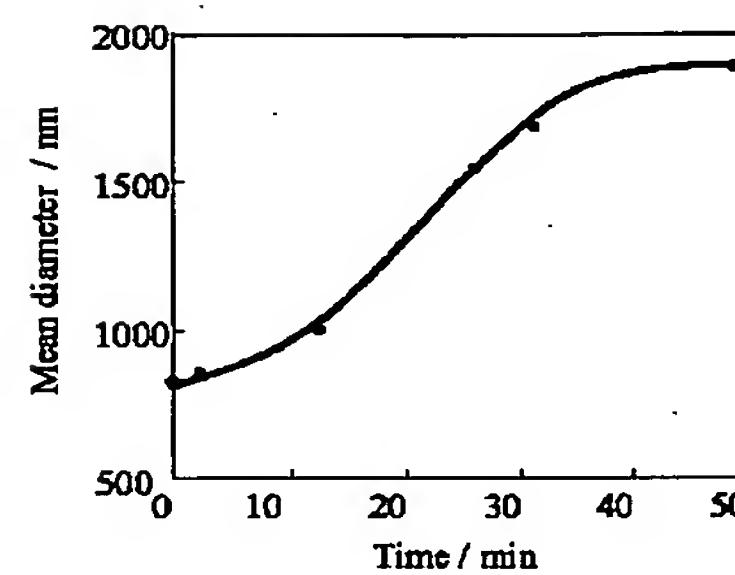
【図1】



【図4】



【図2】

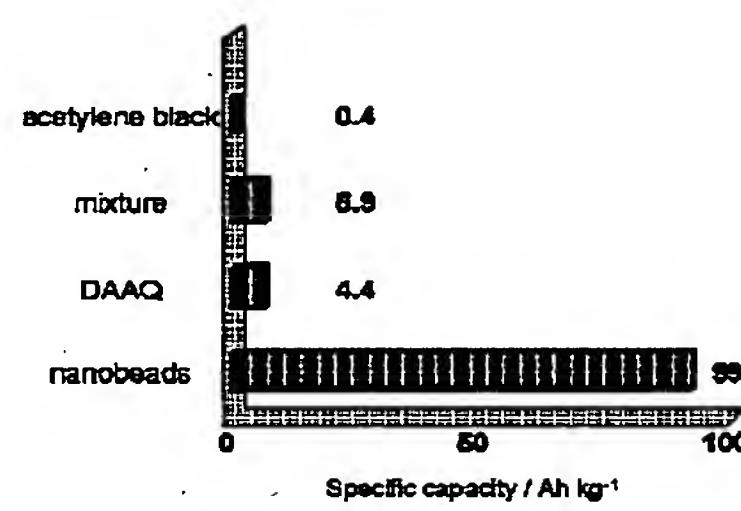
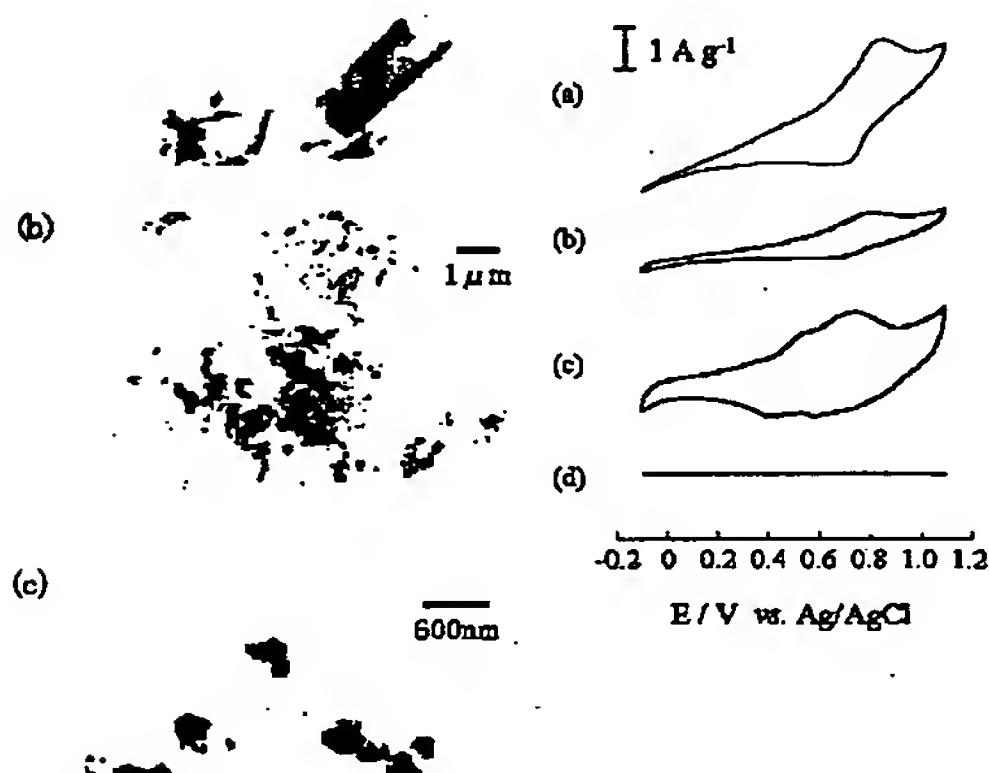


【図3】

(a)

 $1\text{ }\mu\text{m}$ 

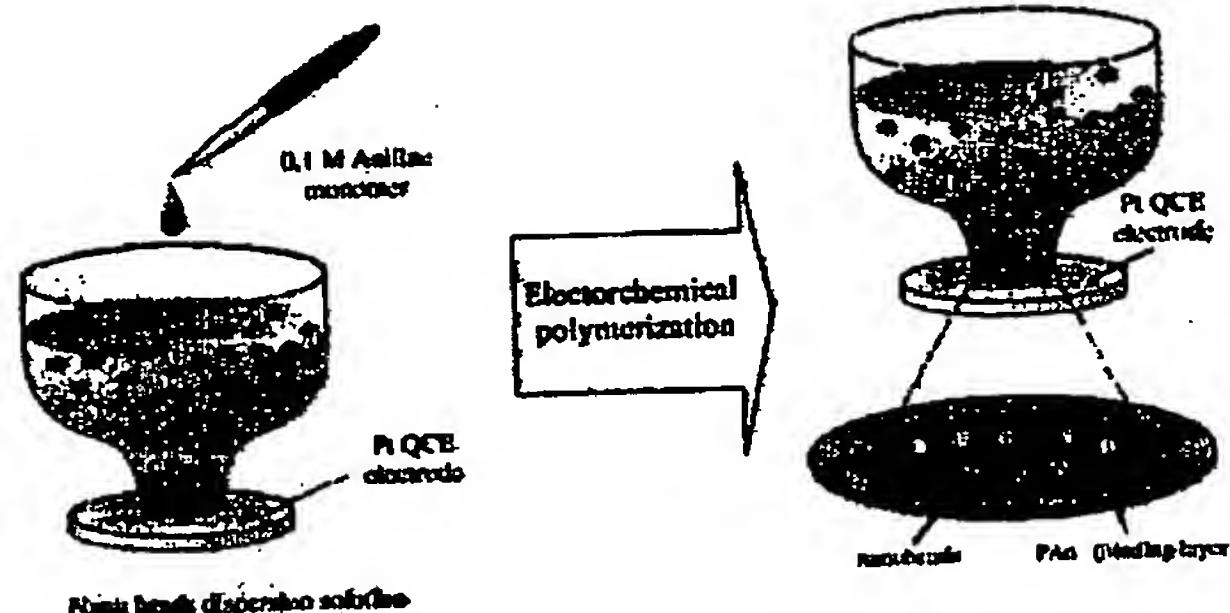
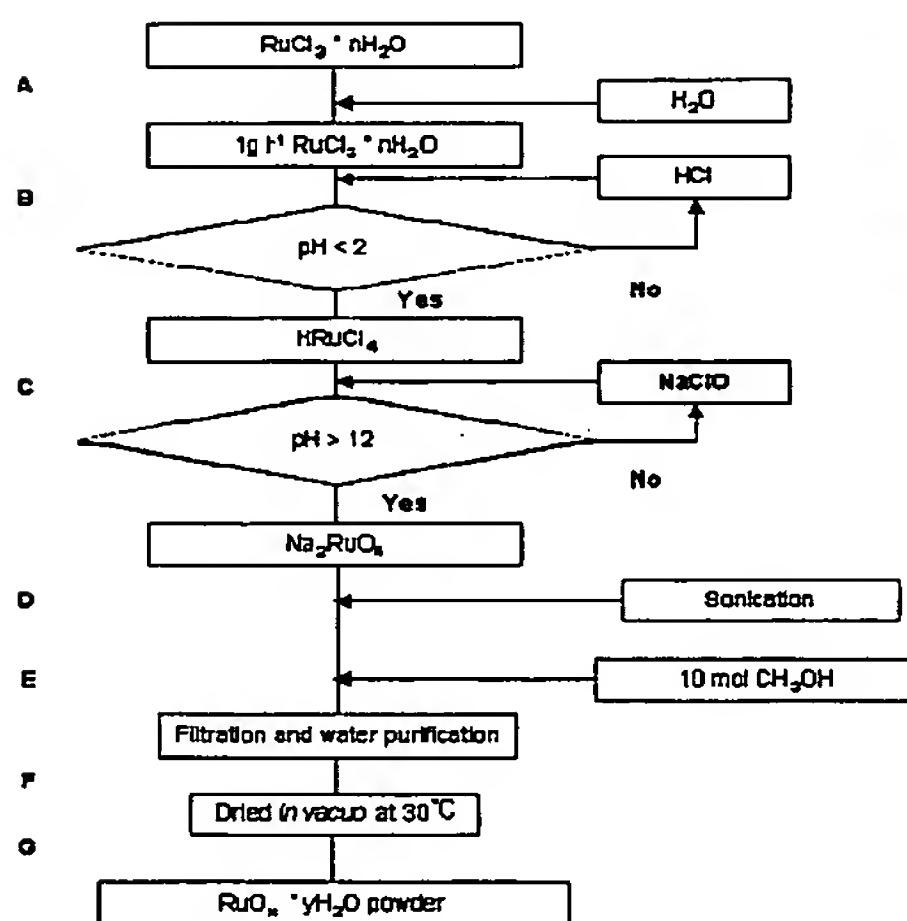
【図5】



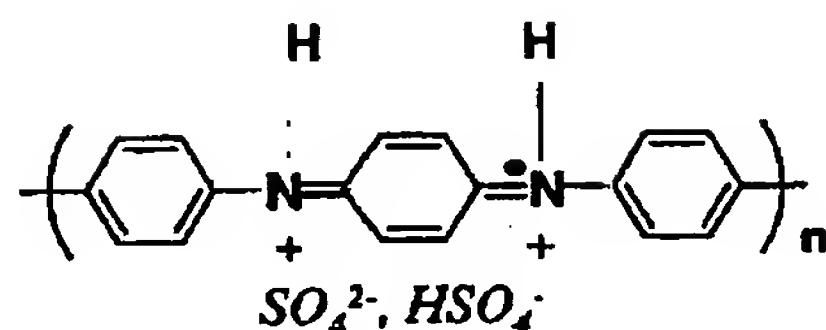
【図6】



【図7】

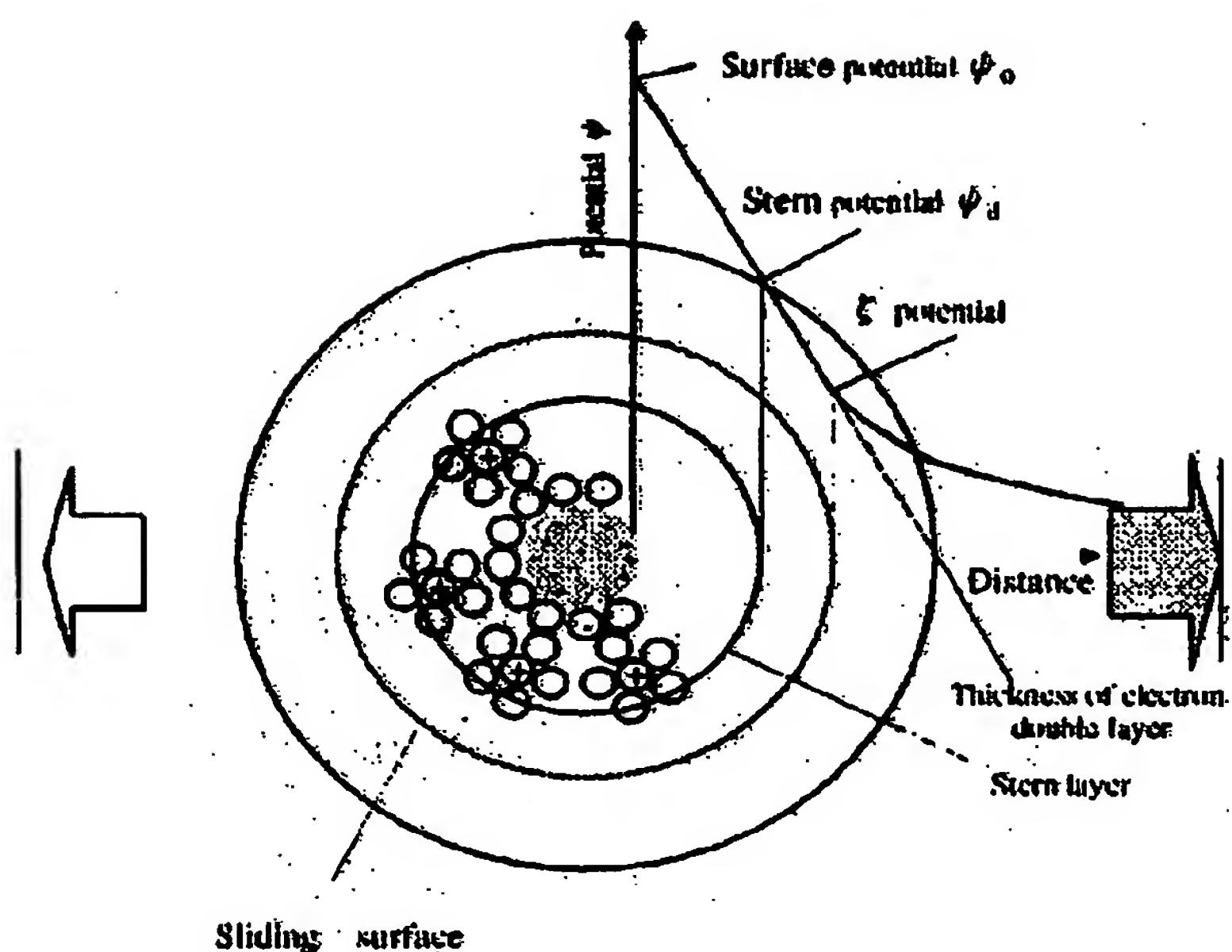


【図8】

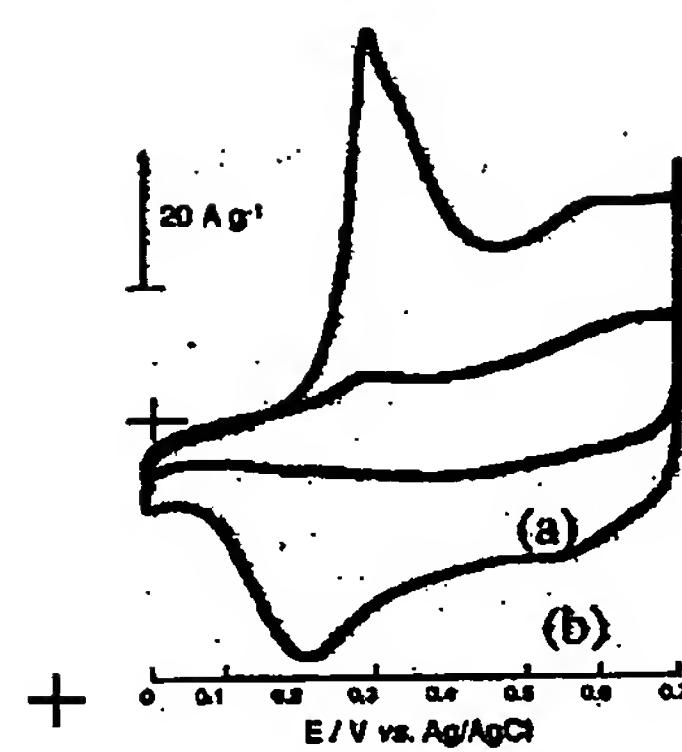


【図20】

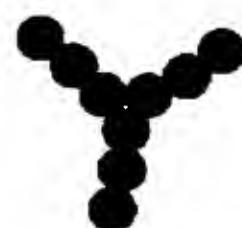
【図9】



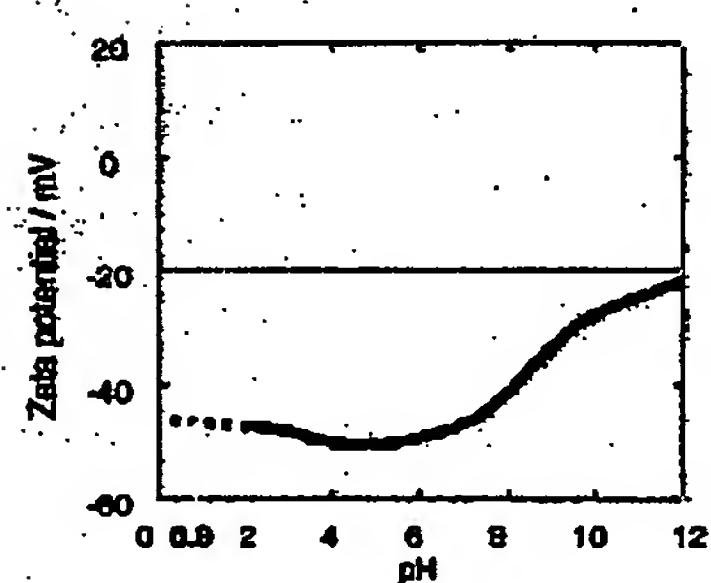
【図23】



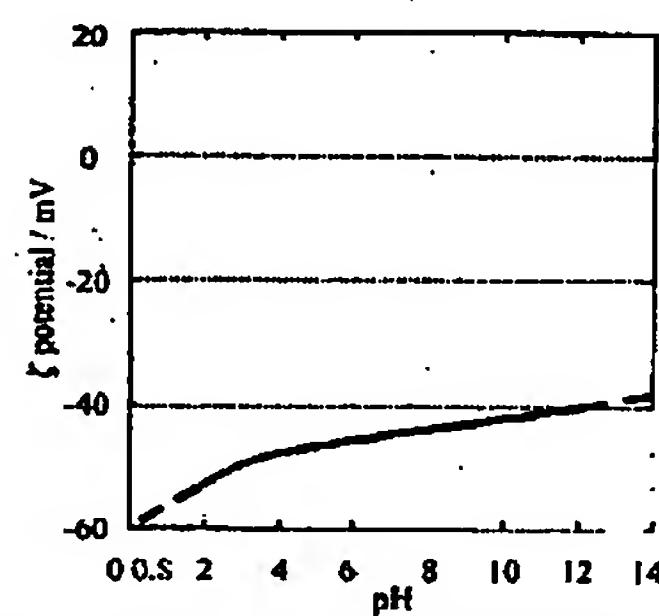
【図30】



【図10】



【図11】



【図13】

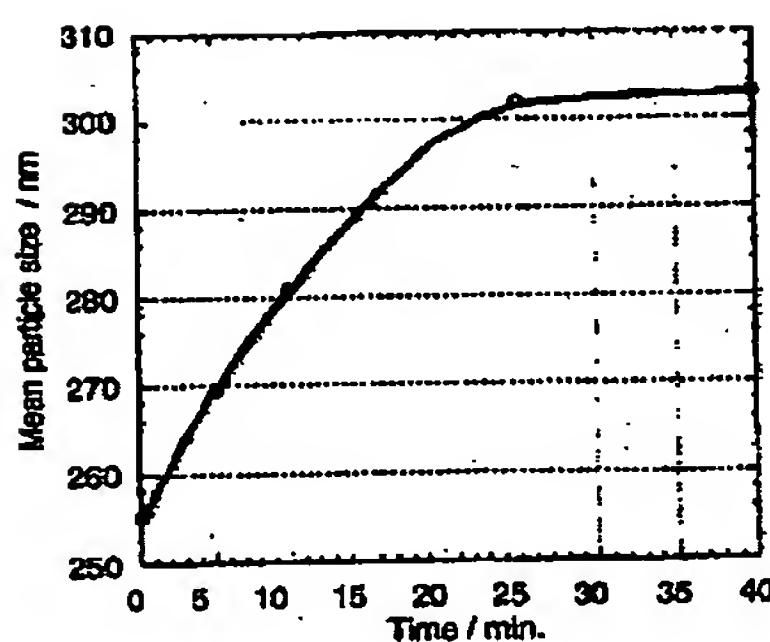
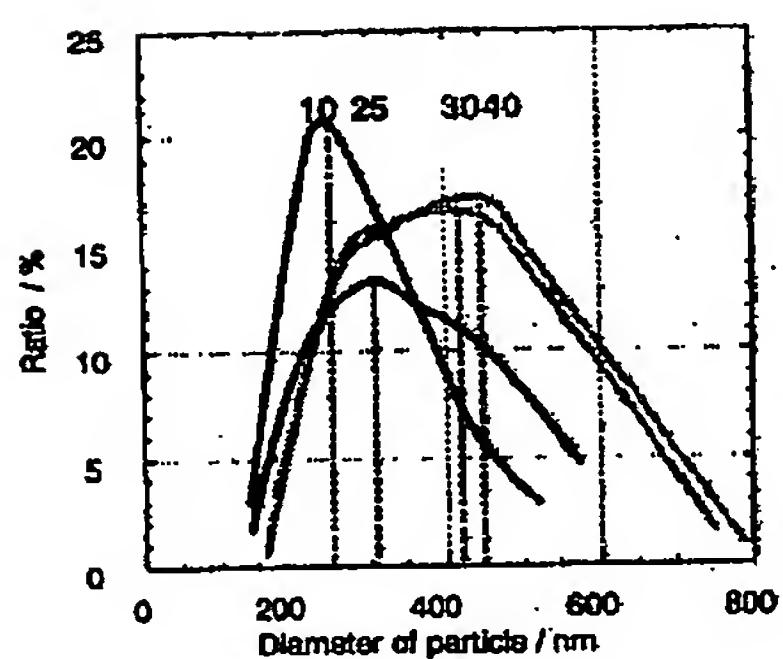
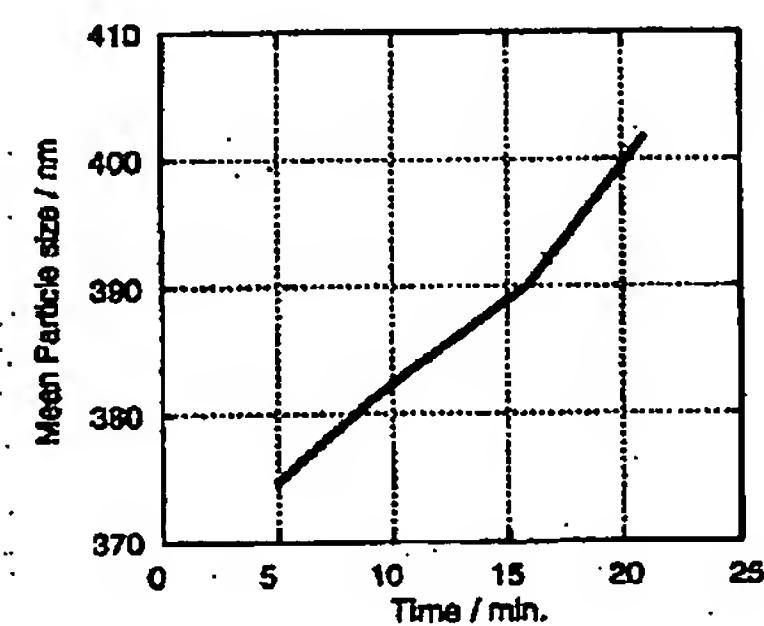


Figure 3.16 Zeta potential for  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (30 °C) in 10 mM SDBS aq..

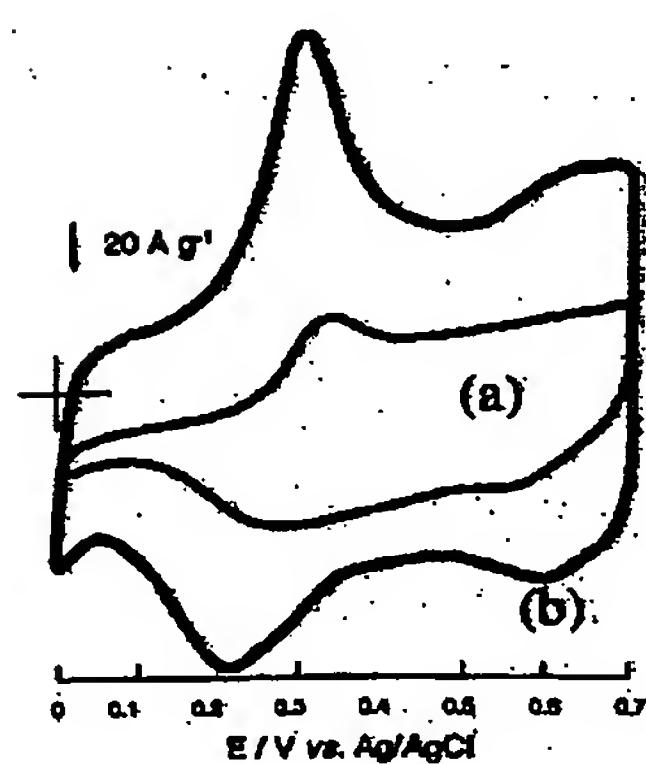
【図14】



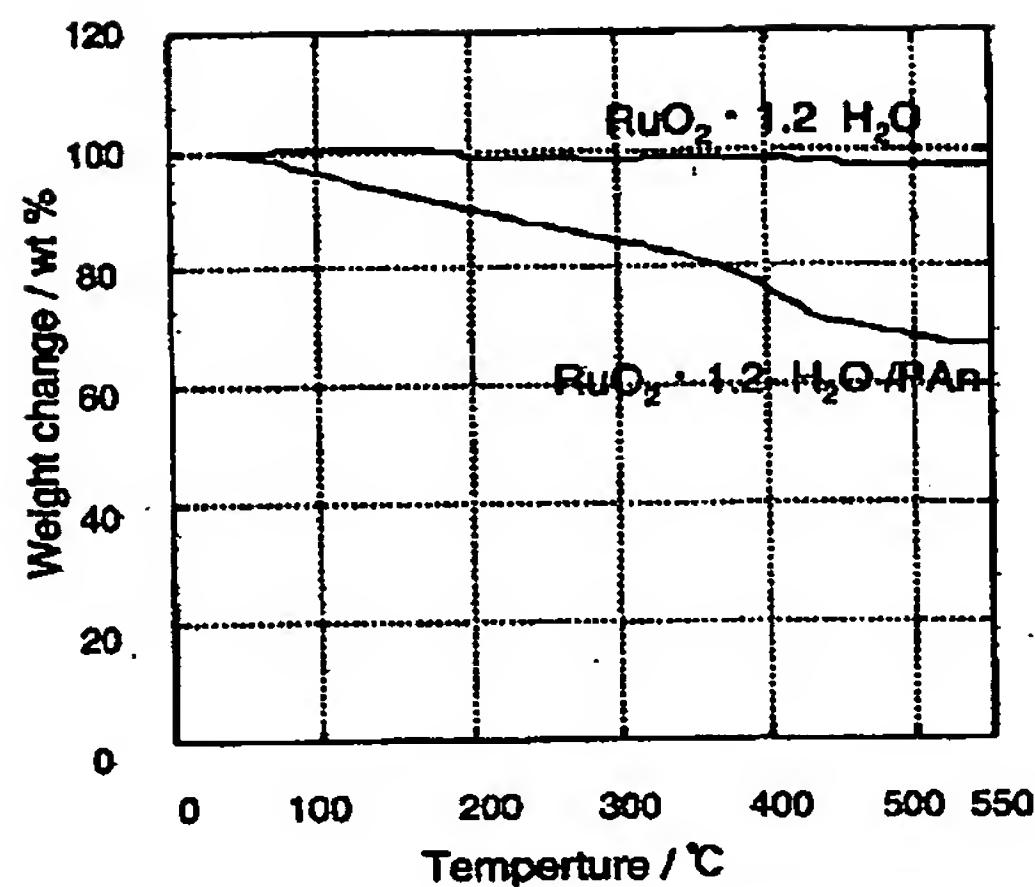
【図15】



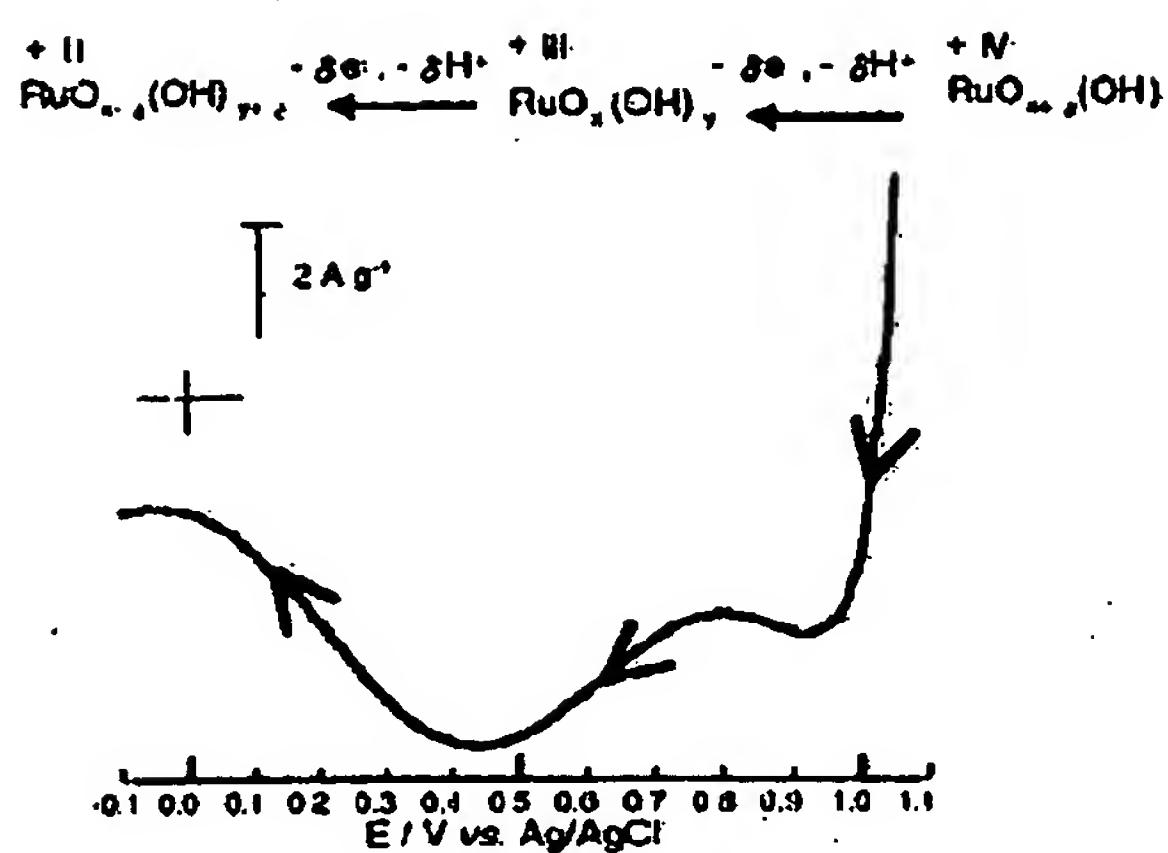
【図26】



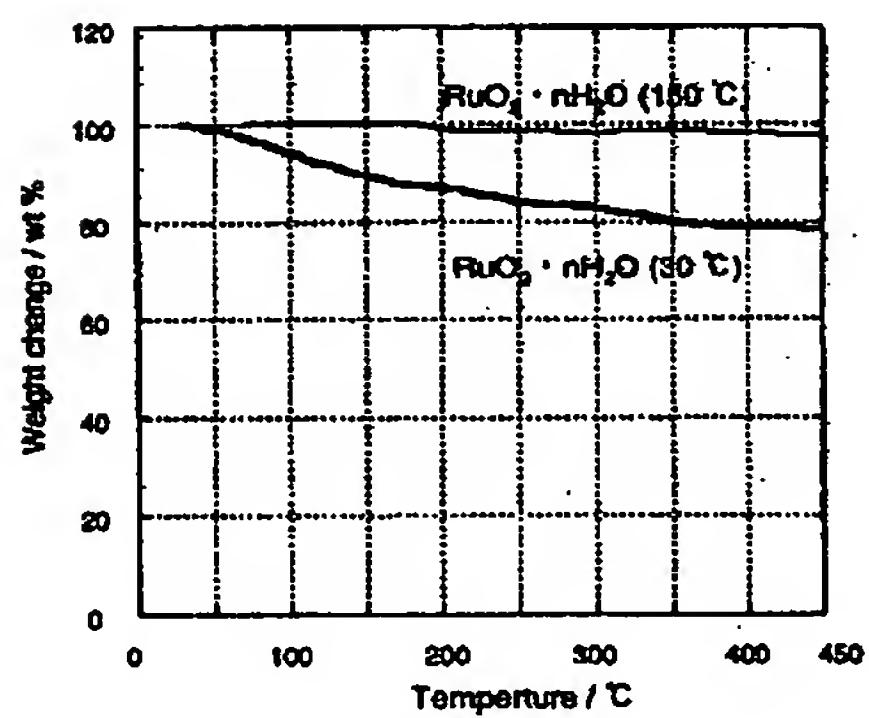
【図12】



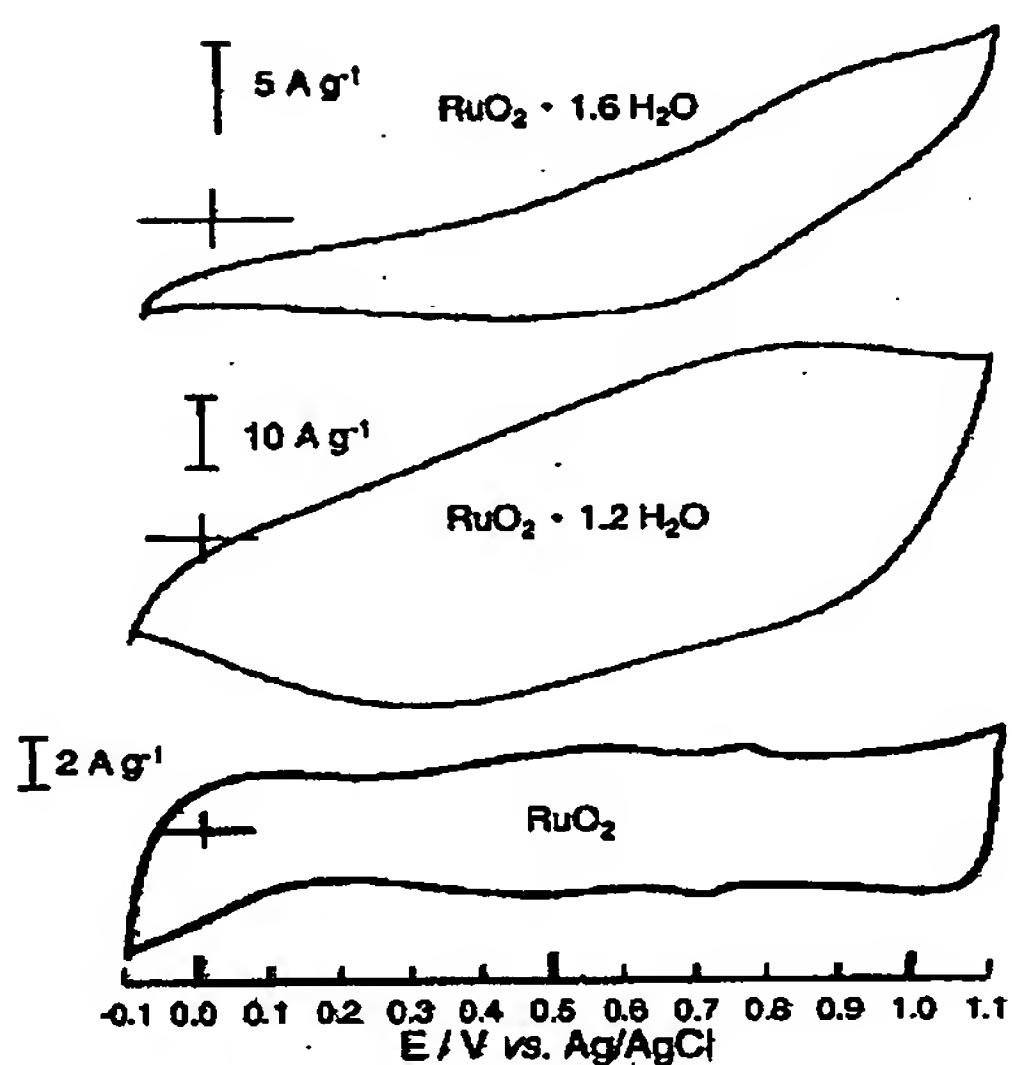
【図16】



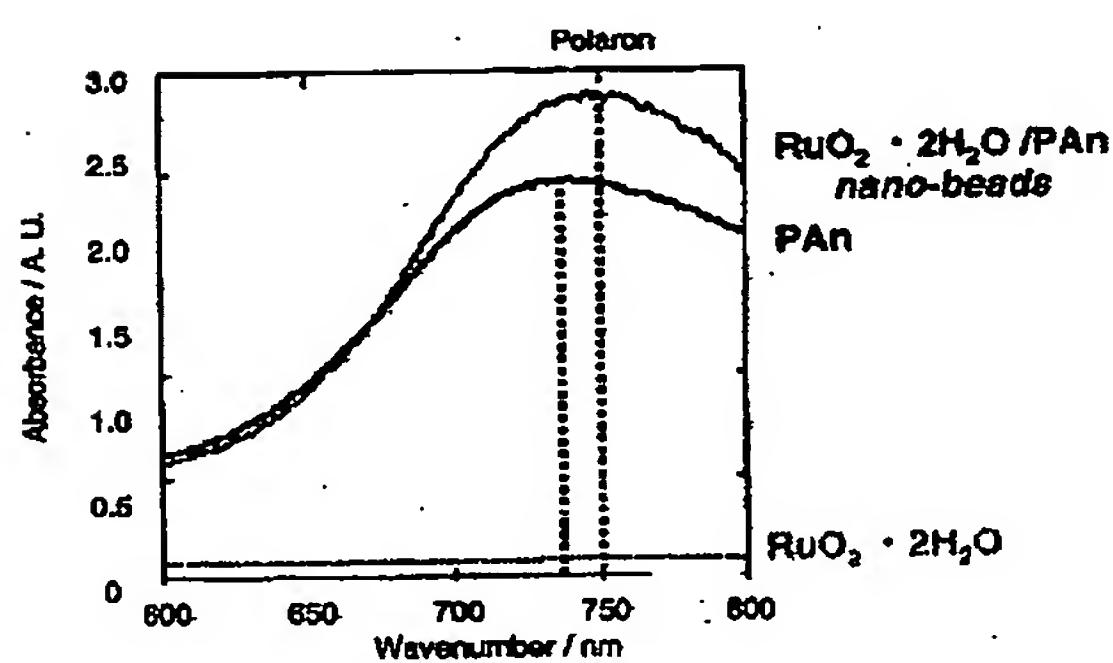
【図17】



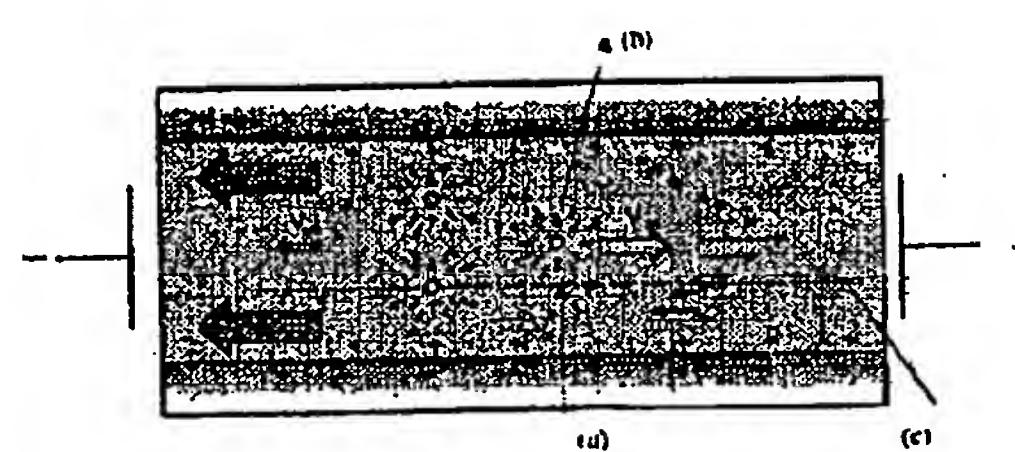
【図18】



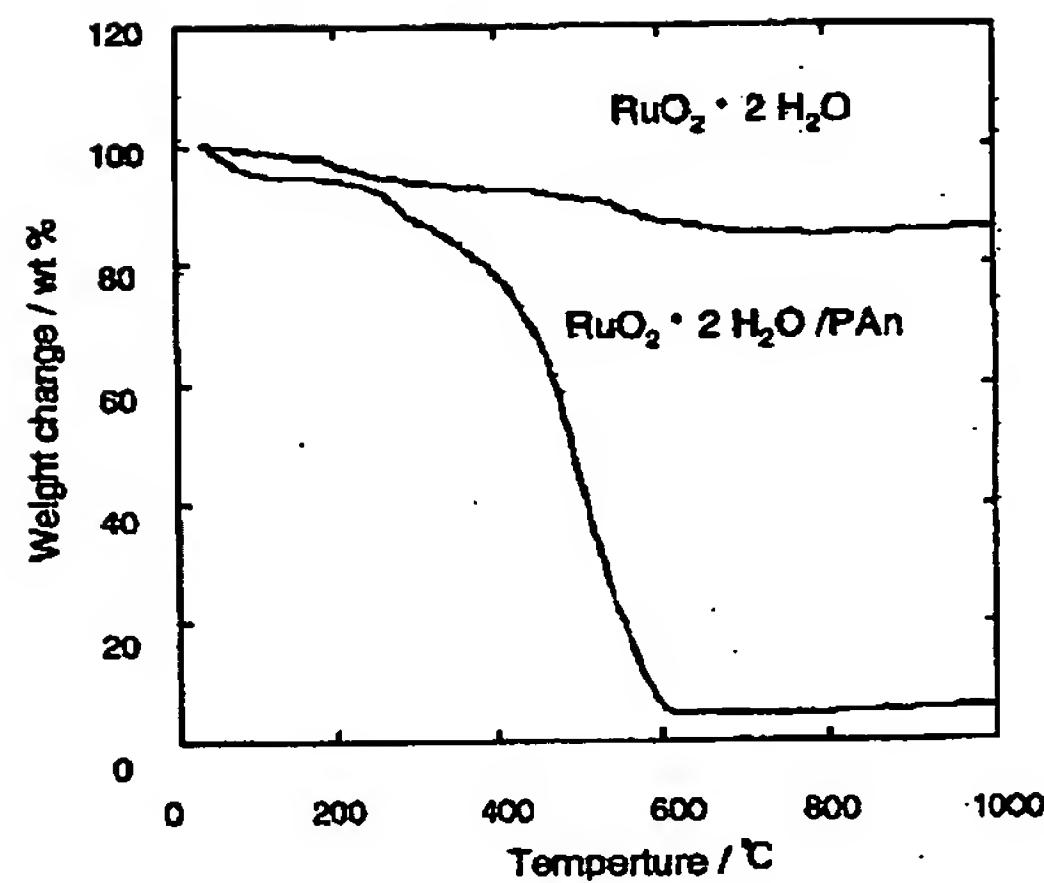
【図19】



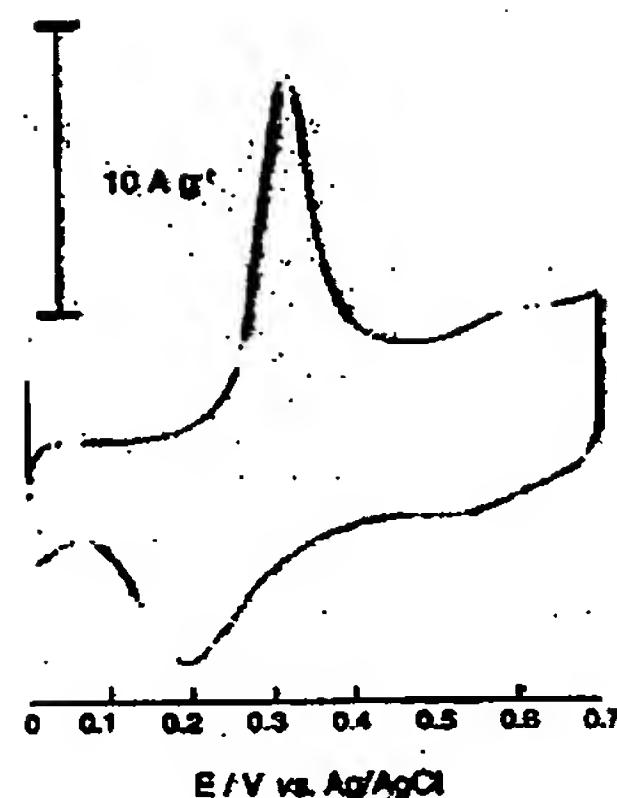
【図22】



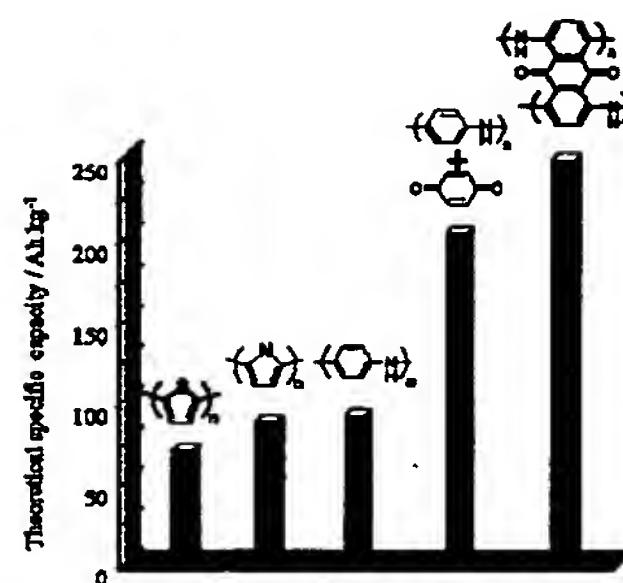
【図21】



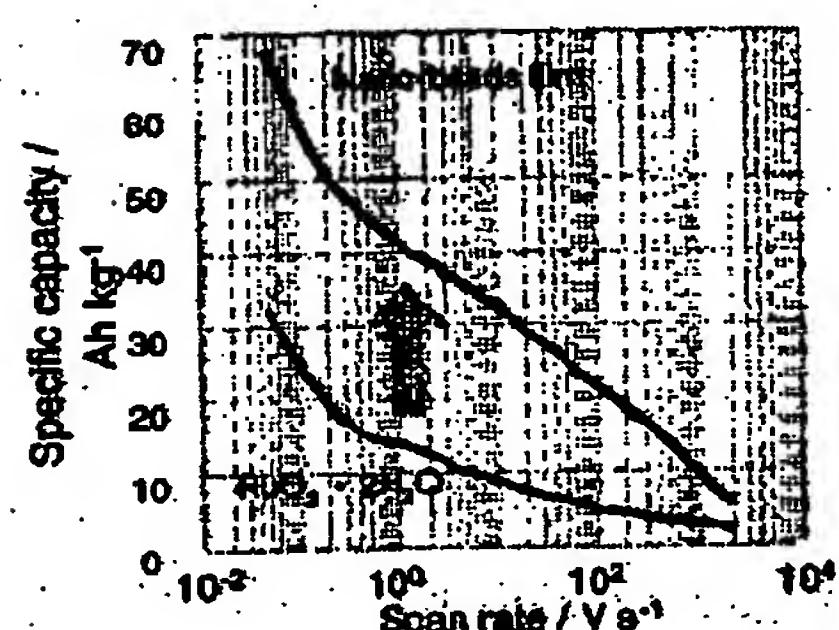
【図24】



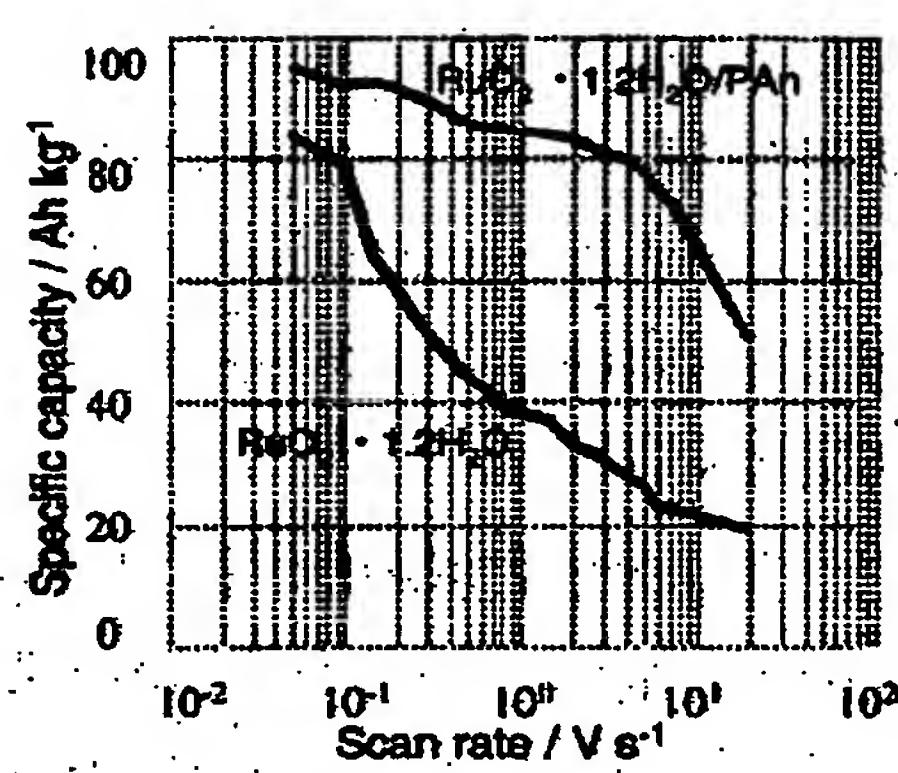
【図31】



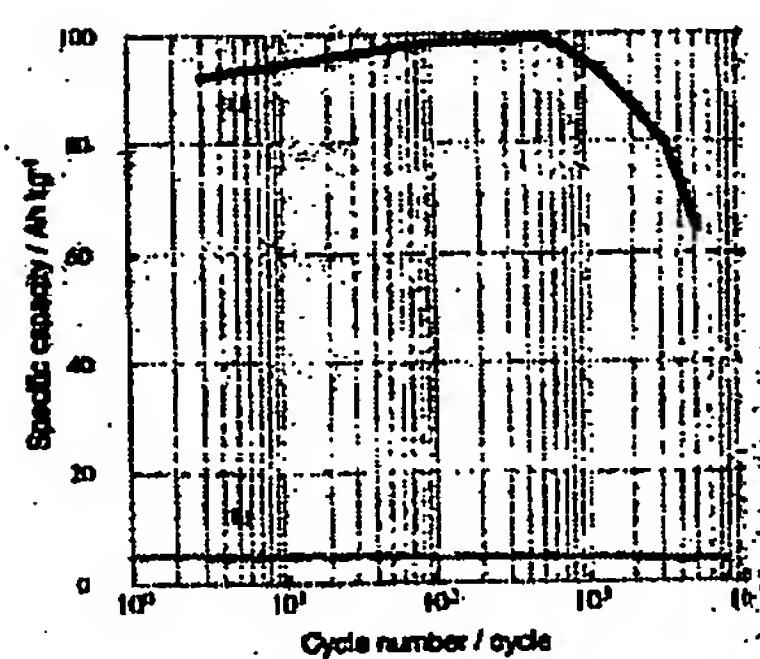
【図25】



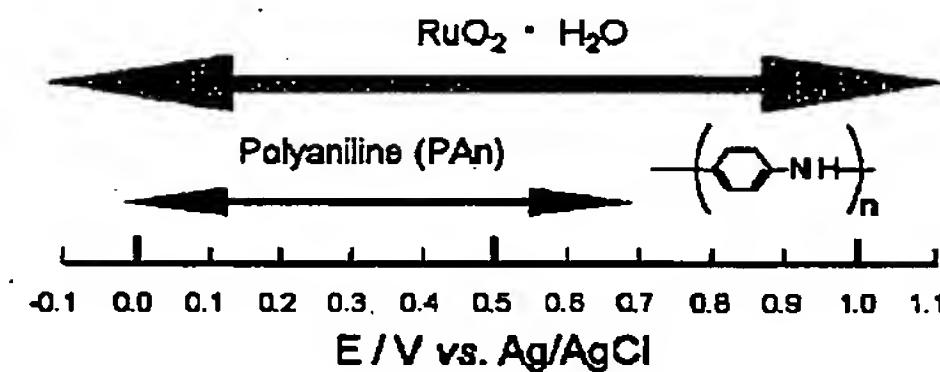
【図27】



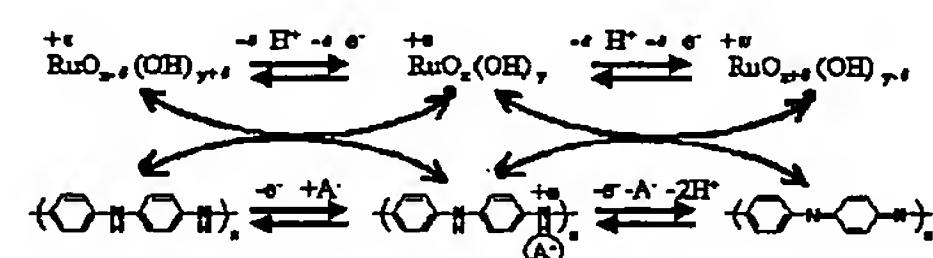
【図29】



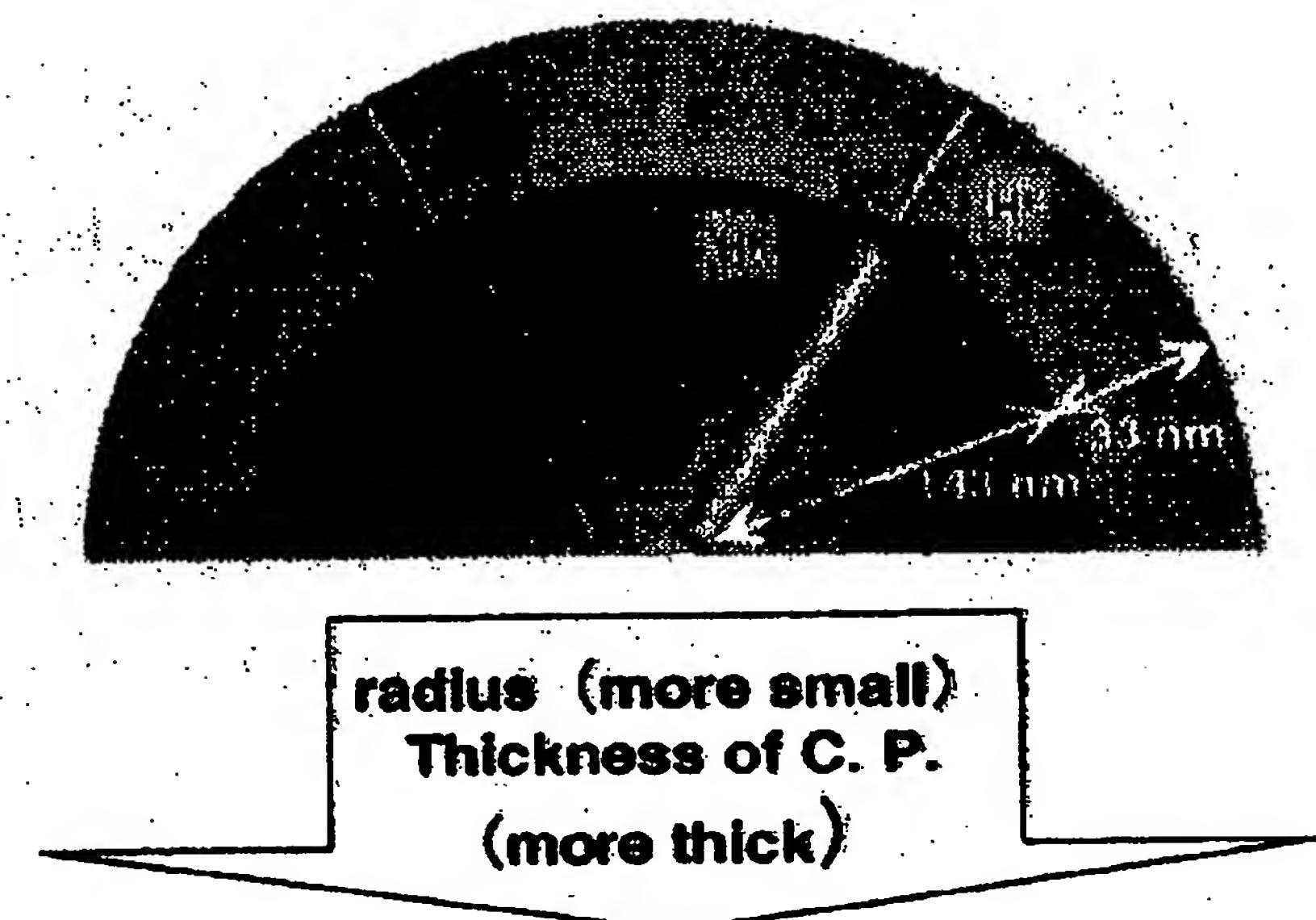
【図32】



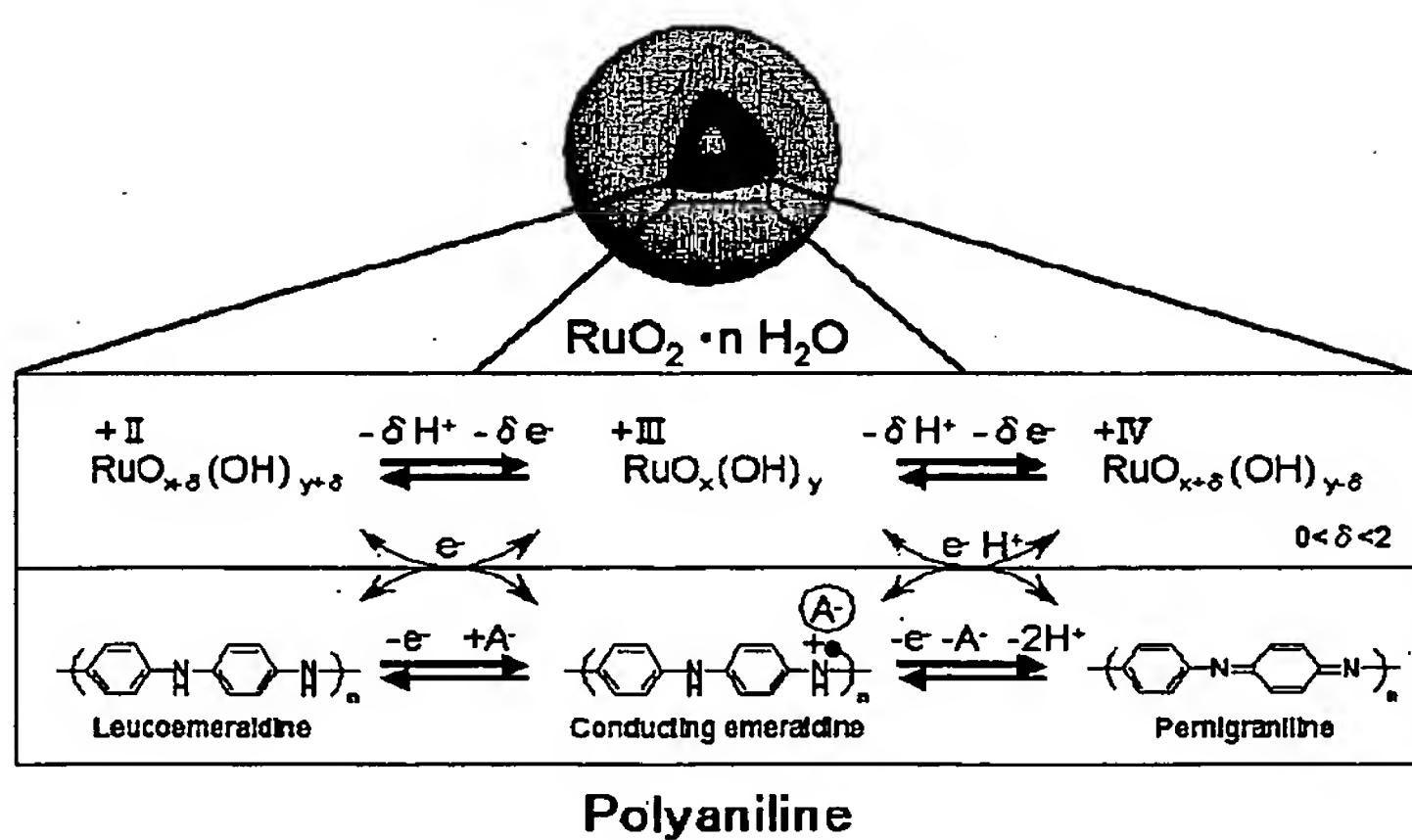
【図33】



【図28】



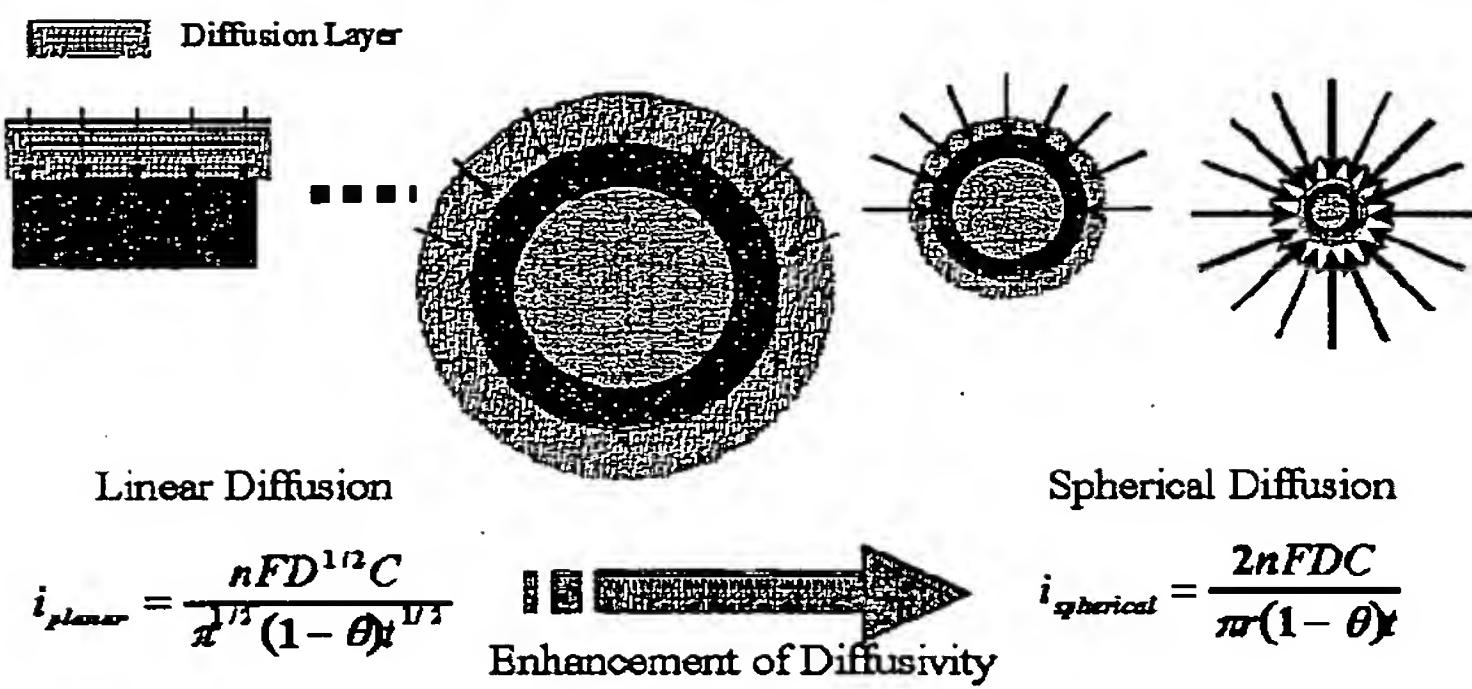
【図34】



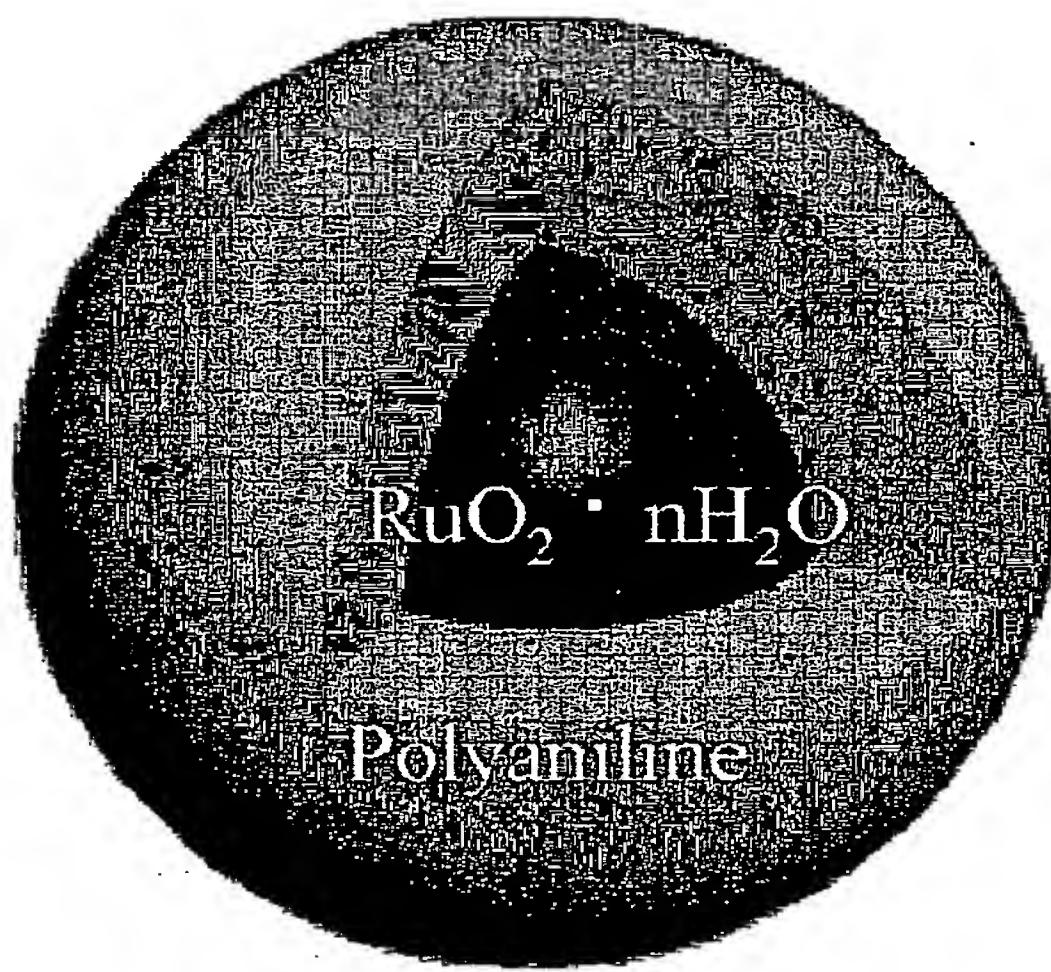
【図40】

$$\begin{aligned}
 \text{RuO}_2 \text{ Diameter } r_1 [\text{nm}] &\downarrow \quad V = (4/3) \pi r^3 \\
 \text{RuO}_2 \text{ Volume } V_1 [\text{l}] &\downarrow \quad Q_1 = V_1 \cdot C_1 \\
 &\quad (\text{Theoretical S. C.} = 2808 \text{ [Ah l}^{-1}\text{]}) \\
 \text{RuO}_2 \text{ Capacity } Q_1 [\text{C}] &\downarrow \quad Q_1 = Q_2 \\
 \text{C. P. Capacity } Q_2 [\text{C}] &\downarrow \quad Q_2 = V_2 \cdot C_2 \\
 &\quad (\text{Theoretical S. C.} = 127.84 \text{ (PAn)}, \\
 &\quad 110.16 \text{ (PD), } 368.56 \text{ (PDTDA),} \\
 &\quad 323.68 \text{ (PDAAQ), [Ah l}^{-1}\text{]}) \\
 \text{C. P. Volume } V_2 [\text{l}] &\downarrow \quad V = (4/3) \pi r^3 \\
 \text{C. P. Film Thickness } r_2 - r_1 [\text{nm}] &\downarrow
 \end{aligned}$$

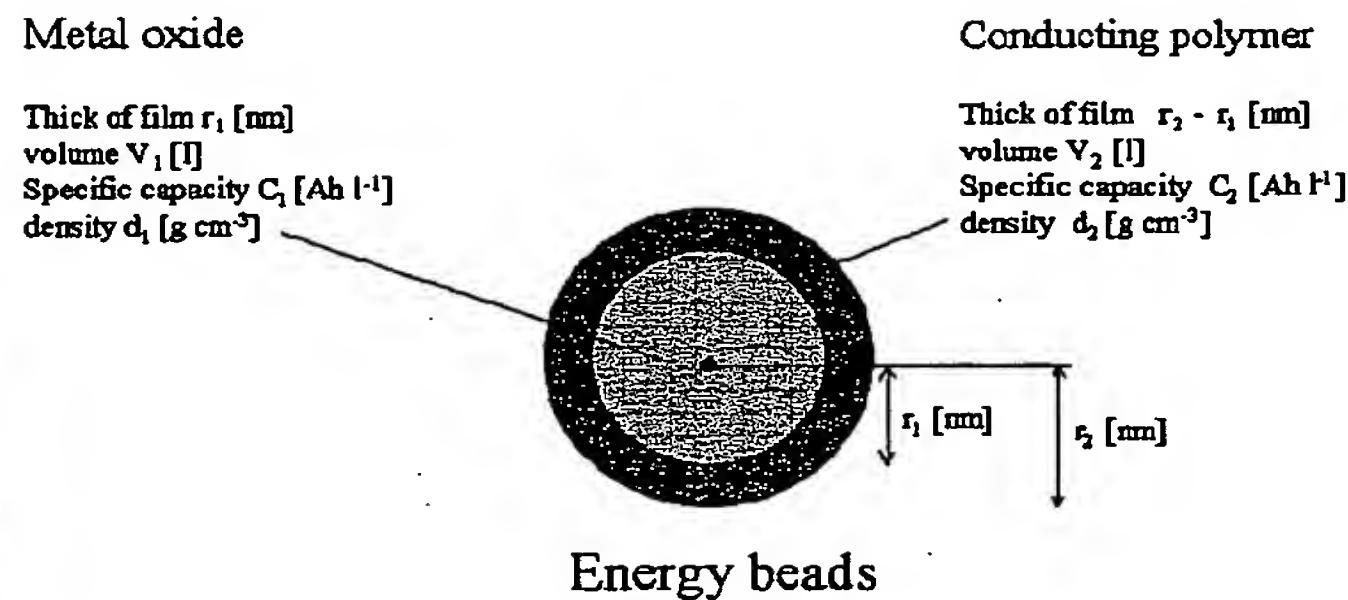
【図35】



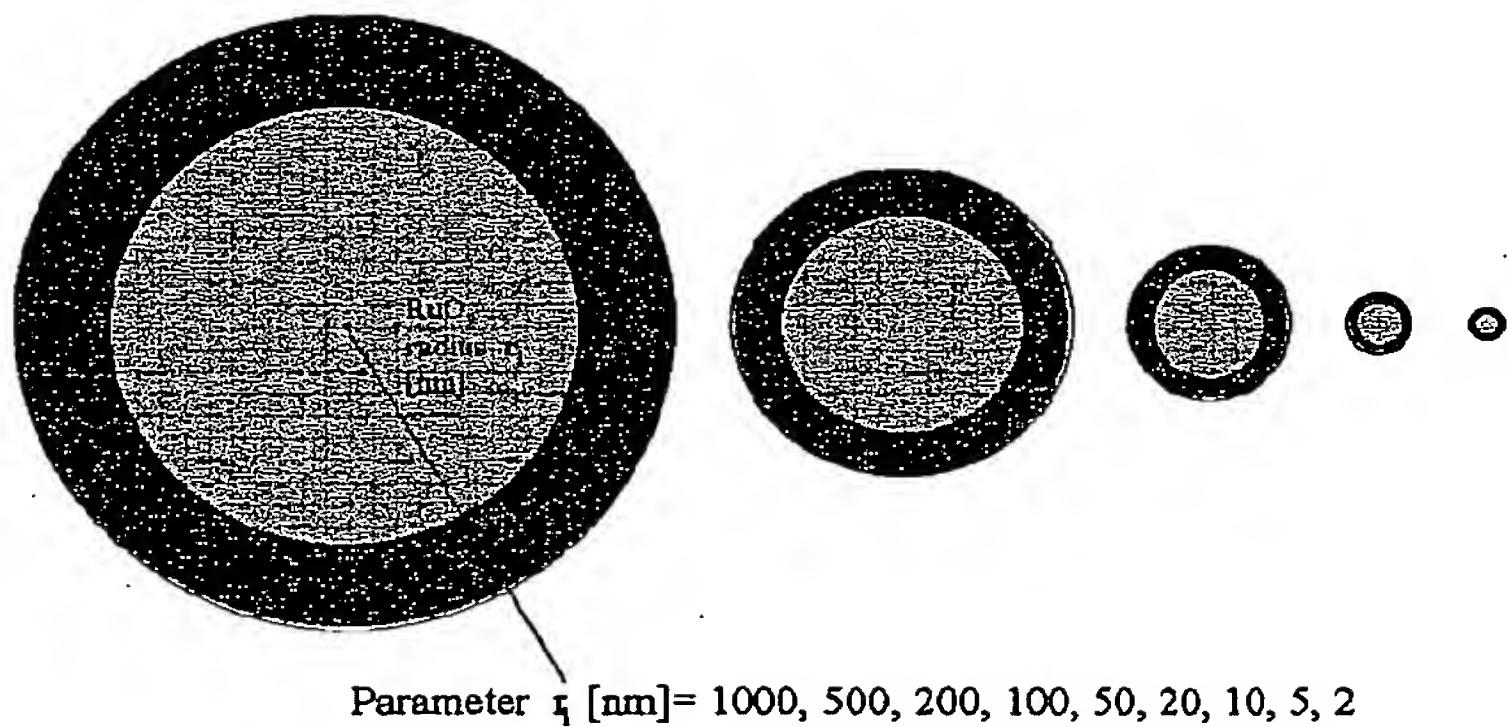
【図36】



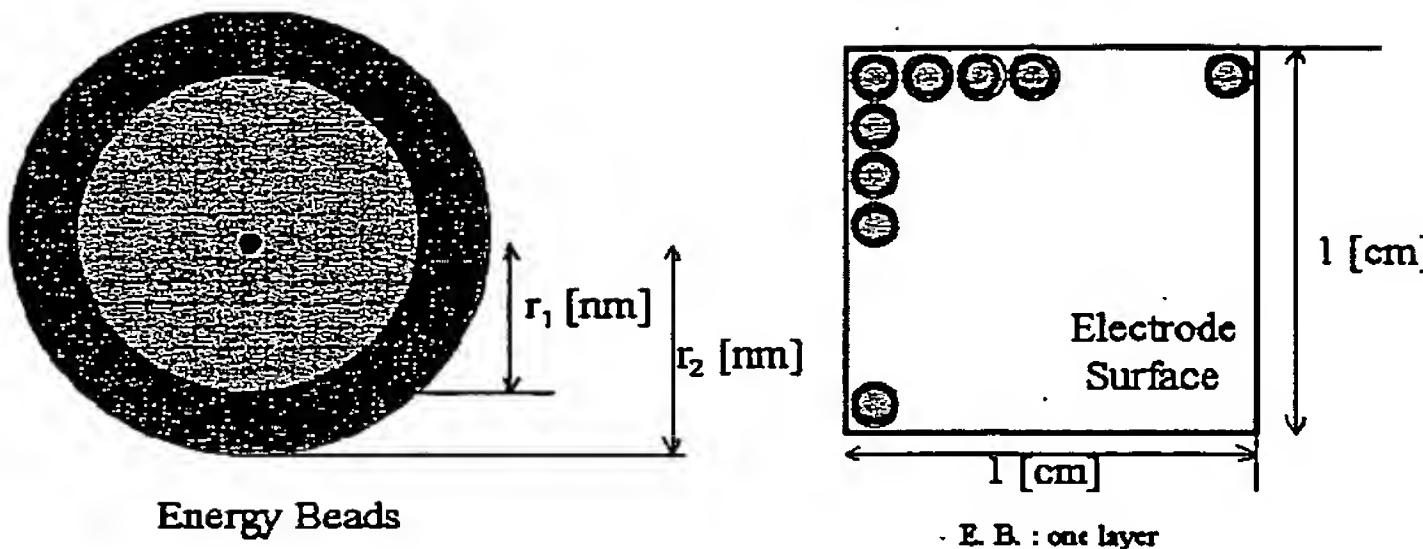
【図38】



【図37】



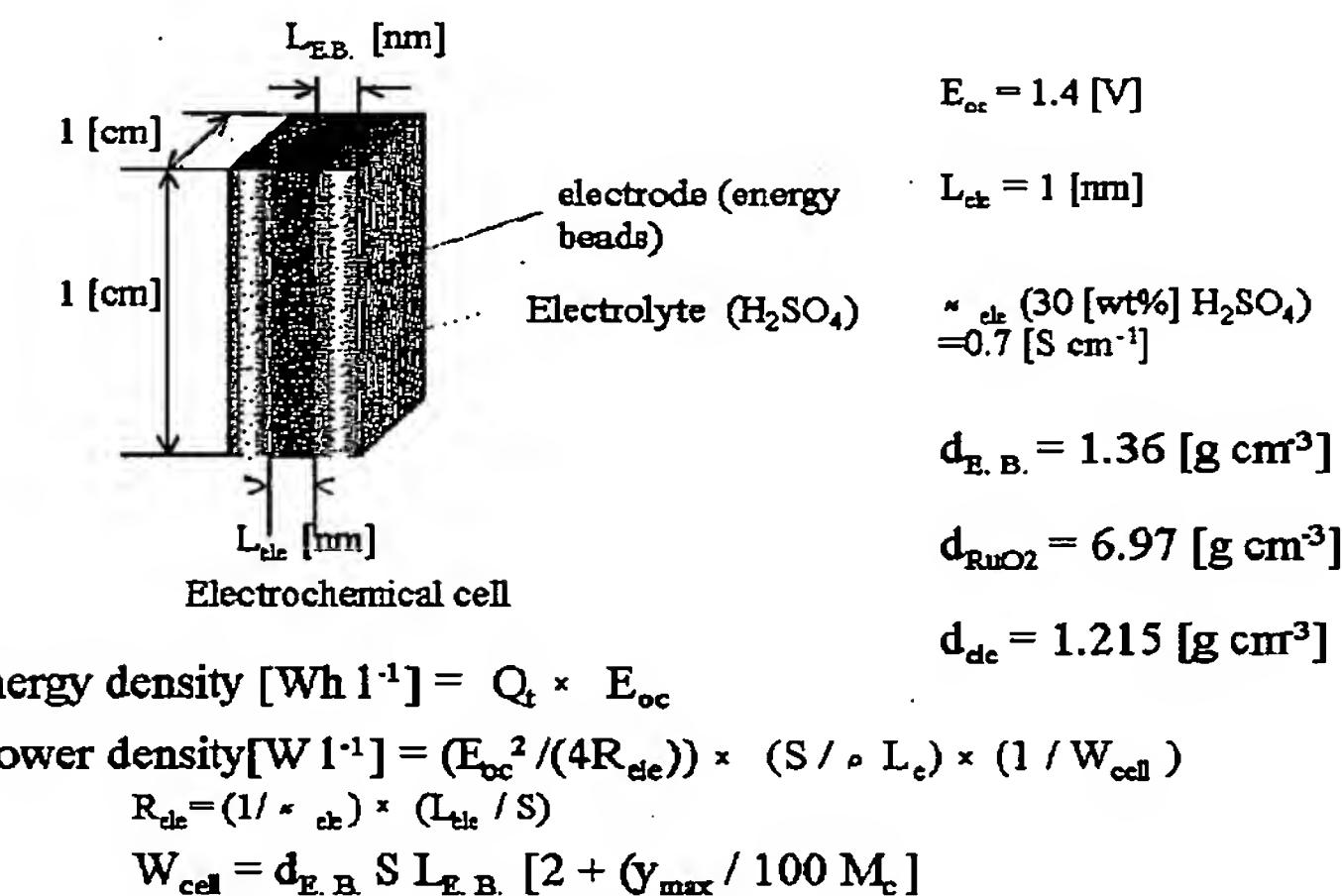
【図39】



Capacity per E. B.:  $Q = C_1 V_1 + C_2 V_2$

Total Capacity of E. B.  $Q_t = Q \times (\text{The Number of E. B.})$

【図41】



フロントページの続き

(72)発明者 末松 俊造

東京都小金井市中町2-24-16 東京農工  
大学内

F ターム(参考) 4J043 PA11 PA20 QB02 QB15 RA08

SA05 SA06 SB01 UA121

UA221 UA251 UA281 XA19

XA22 XA26 XA28 XA33 XA34

XA40 ZA44 ZB47